

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1931-1932

N° 28

Contribution à l'Étude
du
BROME NORMAL
dans le règne végétal

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le juillet 1932

PAR

Suzanne BLAIGNAN

Pharmacien
Licenciée ès Sciences

JURY { MM. DAMIENS, *Président.*
FABRE, *Professeur.*
PICON, *Agrégé.*

PARIS

JOUBE & C^{le}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1932

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1931-1932

N° 28

Contribution à l'Étude
du
BROME NORMAL
dans le règne végétal

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le juillet 1932

PAR

Suzanne BLAIGNAN

Pharmacien
Licenciée ès Sciences

JURY { MM. DAMIENS, *Président.*
FABRE, *Professeur.*
PICON, *Agrégé.*

PARIS

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

—
1932

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. GUÉRIN, *Doyen*, *, * I.
LEBEAU, *Assesseur*, O. *, * I.
P. DESPORT, *Secrétaire*, *, * I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, *, * I.	Botanique générale.
BÉHAL, Membre de l'Institut, G. O. *, * I.	Chimie organique.
PERROT, O. *, * I.	Histoire naturelle des Médi- caments.
COUTIÈRE, O. *, * I.	Zoologie.
LEBEAU, O. *, * I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, *, * I.	Chimie analytique.
GORIS, *, * I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, *, * I.	Physique.
DAMIENS, *, * I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. *, * I.	Chimie biologique.
SOMMELET, *, * I.	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, O. *, * I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, *, * I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. *, * I.	Professeur sans chaire.

Professeurs honoraires : MM. A. VILLIERS, *, * I., DÉLÉPINE, O. *, * I.
RADAIS, O. *, * I. et GUERBET *, * I.

CHARGÉS DE COURS

MM. MARC HONNORAT, *, * I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. *, * I.	Pharmacodynamie.
DELABY, *, * I.	Minéralogie.
BACH, *, * I.	Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, *, * I.	MM. MASCRÉ, *, * I.	MM. BEDEL, *, * I.
PICON, *, * I.	FLEURY, *, * I.	RÉGNIER, *, * I.
	BACH, *, * I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, *, * I., agrégé chargé des T. P. de 1 ^{re} année.	Chimie générale.
FLEURY, *, * I. et RÉGNIER, *, * I., agrégés, chargés des travaux de	Chimie analytique.
SOUÈGES, *, * I.	Micrographie.
LEROUX, *, * I.	Physique.
DEVAL, *, * I.	Microbiologie.
DELABY, *, * I., PICON, *, * I. et MASCRÉ, *, * I. :	
agrégés, chargés des Travaux généraux de 4 ^e année.	

Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, *, * I.



A. MONSIEUR DAMIENS

Professeur à la Faculté de Pharmacie

Témoignage de profonde et respectueuse reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MES PARENTS

Contribution à l'Étude
DU BROME NORMAL
dans le règne végétal

INTRODUCTION

La présence du brome normal dans les tissus animaux a été démontrée par M. Damiens (1) qui a pu doser cet élément parallèlement au chlore dans les tissus de plusieurs centaines d'individus.

Pour compléter l'étude du cycle de cet élément dans la nature vivante, nous associant à ses travaux, il a poursuivi ses recherches dans le règne végétal en envisageant plus particulièrement les plantes ou parties de plantes comestibles (2).

Au cours du présent travail qui fait suite au précédent, nous avons plus spécialement étudié les plantes médicinales et les produits galéniques les engrais et les eaux naturelles, certaines plantes non cultivées et non soumises à l'influence d'engrais artificiels, et

1. A. Damiens, *Bull. des Sc. Pharm.*, 27, 609, 1920; 28, 37 et 85, 1921.

2. A. Damiens et S. Blaignan, *C. R.*, 193, p. 1460, 1931; 194, p. 2077, 1932.

enfin la localisation du brome et du chlore dans les diverses parties d'une même plante.

* * *

Avant d'aborder l'exposé de nos recherches, nous tenons à remercier M. le Professeur Damiens pour l'accueil si bienveillant que nous avons trouvé dans son laboratoire, pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer et pour l'honneur qu'il nous a fait d'accepter la présidence de cette thèse.

Nous adressons à M. le Professeur Fabre, qui a bien voulu faire partie du Jury, l'expression de notre profonde gratitude.

Nous remercions M. le Professeur agrégé Picon qui a consenti à se joindre à MM. Damiens et Fabre pour examiner notre travail.

Que M. Dolique, assistant du cours de Chimie minérale, veuille bien trouver ici l'expression de nos sentiments reconnaissants pour l'amical intérêt qu'il nous a toujours témoigné.

Nos remerciements vont au Conseil de la Faculté de Pharmacie qui a bien voulu nous accorder une subvention sur les fonds du legs Moisson et à tous ceux qui ont facilité nos recherches en nous fournissant quelques échantillons.

HISTORIQUE

Parmi les éléments décelables dans les cendres végétales, les halogènes sont particulièrement difficiles à retrouver et à doser en raison de la volatilité de leurs sels et de la difficulté que présente la destruction de la matière organique. Les méthodes de minéralisation qui font intervenir des acides forts sont, en effet, inutilisables, en raison de la libération à l'état gazeux des hydracides cherchés. Celles d'après lesquelles on opère en milieu alcalin présentent l'inconvénient de faire intervenir des quantités très importantes de produits chimiques dont l'élimination est ensuite des plus délicates.

Nous rappellerons sommairement le principe des méthodes utilisées jusqu'ici, ainsi que les résultats obtenus, tant pour le dosage du chlore que pour le dosage du brome dans les tissus végétaux. Cet exposé historique permettra de situer le point de vue auquel nous nous sommes placés dans nos recherches et de montrer les lacunes qu'il fallait combler.

Notre but principal a été le dosage du brome, mais la méthode suivie permettant en même temps celui du chlore, il y avait un intérêt essentiel à réaliser paral-

lèlement les deux déterminations, pour pouvoir calculer le rapport des proportions des deux éléments. C'est pourquoi notre travail s'est étendu et a comporté le dosage des deux halogènes.

Nous rapporterons tout d'abord les documents bibliographiques relatifs au dosage du chlore, puis nous exposerons les principaux faits connus concernant le brome.

A. — DOSAGE DU CHLORE DANS LES TISSUS VÉGÉTAUX

Comme nous le verrons plus loin, le dosage du brome dans les végétaux n'a pratiquement jamais été envisagé en dehors des recherches auxquelles les nôtres se rattachent ; celui du chlore au contraire a été l'objet de déterminations assez nombreuses.

Les méthodes utilisées avant nous peuvent être distinguées et classées de la manière suivante :

1^o Dosage du chlore dans les cendres végétales obtenues par simple calcination[;

2^o Dosage du chlore dans les cendres végétales obtenues après addition d'une substance alcaline ;

3^o Dosage du chlore dans le liquide d'expression du végétal après élimination des protéines ;

4^o Procédé microchimique de diagnose du chlore dans les végétaux.

I. — Dosage du chlore dans les cendres végétales obtenues par [simple calcination.

Les premiers auteurs qui signalèrent la présence du chlore chez les végétaux furent des chimistes qui

s'occupèrent de la composition des cendres minérales.

Les cendres blanches obtenues par calcination du végétal en prenant soin de concasser le résidu charbonneux pour permettre l'accès à l'air sont lessivées par de l'eau bouillante.

La partie insoluble renferme la silice, les carbonates et phosphates terreux. La partie soluble, les carbonates, sulfates et chlorures alcalins.

De Saussure (1) dans ses *Recherches sur la végétation* fut l'un des premiers auteurs qui dosa le chlore existant chez les végétaux. Dans la partie soluble des cendres « l'acide muriatique est précipité sous forme de muriate d'argent, desséché et pesé ». L'auteur trouva ainsi pour 100 g. de substance :

0,0300 g. « muriate de potassium » dans la paille de froment
0,0016 g. « muriate de potassium » dans le grain.

Berthier (2) analysa principalement les cendres de diverses espèces de bois et y signala la présence « d'acide muriatique » à l'état de sel alcalin.

Le Dr C. Sprengel (3) étudia également la composition des cendres de plantes ligneuses bois d'arbres âgés de 40 à 50 ans, en général pauvres en chlore :

0,005 g. % chez le *Quercus Robur*.
0,006 g. % — *Fagus Sylvestica*.
0,012 g. % — *Carpinus betulus*.

1. De Saussure, *J. de Pharm. Chim. et Hist. Nat.*, 51, 9, an VIII.

2. Berthier, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 32, p. 240. 1826.

3. Dr C. Sprengel, *Erdmanns Journ. S. I.*, p. 389-396, 474-487, 1832.

Il trouva un pourcentage beaucoup plus élevé pour les plantes annuelles ou bisannuelles telles que :

Beta vulgaris (betterave) :

racine 1,547 g. pour 1.000 g. de produit frais
feuilles 0,380 g. pour 1.250 g. de feuilles vertes

Daucus carotta (carotte) :

racine 0,054 g. pour 770 g. de produit frais
feuilles 0,223 g. pour 526 g. de feuilles vertes

Solanum tuberosum (pomme de terre) :

tubercule 0,050 g. pour 400 g. de produit frais

Guibourt (1) signala de grandes quantités de chlorure de potassium dans les cendres de *Salsola tragus*, plante originaire des bords de la mer.

En 1844, Frésenius et Will (2), dans un travail important sur *Les constituants inorganiques des végétaux*, donnèrent la composition des cendres de nombreux végétaux. Ils trouvèrent du chlore dans presque toutes leurs analyses et signalèrent, dans le cas de plantes riches en silice, que les chiffres trouvés pour le chlore étaient plus faibles qu'en réalité, l'acide silicique décomposant les chlorures alcalins.

Citons encore à la même époque les nombreuses analyses de Hertwig (3), de Fleitmann (4) faites sur les cendres de Graminées et Cypéracées, de Way (5), sur celles de Cannabinées, Solanées et Crucifères, de

1. Guibourt, *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 26, p. 264, 1840.

2. Frésenius et Will, *Ann. der Ch. u. Pharm.*, 50, p. 363-426, 1844.

3. Hertwig, *Ann. Chem. u. Pharm.*, 46, p. 97-117, 1843.

4. Fleitmann, *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 18, p. 390, 1847.

5. Way, *Journ. f. prakt. Chem.*, 39, p. 74, 1847.

Saalmüller (1) sur le *Spinacea oleracea*. de Walz (2) sur le *Vitis vinifera*.

De nos jours, les auteurs qui ont utilisé la calcination simple sont peu nombreux.

En 1909, Vandeveld (3), au cours de recherches générales sur les éléments constitutifs des cendres végétales, fournit quelques données relatives à la teneur en chlore des feuilles de végétaux. Le dosage est effectué sur les cendres imparfaitement calcinées pour éviter les pertes. L'auteur étudia principalement la variation de la teneur en cet élément avec l'âge de la feuille, et il constata, alors que la teneur en cendres augmente d'une manière générale avec l'âge, que cette régularité ne se retrouve pas lorsqu'il s'agit du chlore. La teneur en chlore varie au cours des mois de végétation, mais ne suit pas de règle générale.

En 1921, à propos de la question soulevée par M. Claude qui voulait donner comme engrais à la betterave sucrière, du chlorure d'ammonium, E. Saillard (4) entreprit des recherches sur la teneur en chlore de la betterave durant la végétation.

La matière séchée à 105° est incinérée dans un four chauffé au rouge très sombre. Le chlore est dosé sur un poids déterminé de cendres par la méthode de Volhard.

1. Saalmüller, *Ann. d. chem. u. Pharm.*, 58, p. 389, 1847.

2. Walz, *Jahrb. f. prakt. Pharm.*, 13, p. 93-100, 1847

3. Vandeveld, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 23, p. 84-88, 1909.

4. Saillard, *Ann. Sc. Agron.*, 38, p. 152-157, 1921.

L'auteur trouva que la teneur en chlore varie suivant les conditions de terrain, de culture, de variétés de betteraves ; qu'elle est plus élevée dans le pétiole et les nervures que dans les autres parties, et que, pour toutes les parties, le chlore croît de juillet à octobre.

II. — Dosage du chlore dans les cendres végétales obtenues après addition d'une substance alcaline.

Cette addition de substance alcaline, variable suivant les auteurs, a pour but de fixer, à l'état de chlorure alcalin, le chlore qui pourrait être libéré au cours de la calcination.

En 1873, H. Behaghel von Adlerskron (1), après de nombreuses expériences faites sur du sucre auquel il mélangeait des quantités connues de chlorures, préconise l'addition d'hydrate de baryte ou de carbonate de sodium au végétal réduit en poudre avant la calcination.

Cette idée fut reprise en 1888 par Jolles (2). Il humecte le résidu charbonneux obtenu dans une première calcination faite à très basse température avec une solution alcoolique de carbonate de sodium et, après évaporation de l'alcool, calcine à nouveau jusqu'au rouge naissant.

1. H. Behaghel von Adlerskron. *Ztschr. f. anal. Chem.*, 12, p. 390, 1873.

2. Jolles, *Zeitsch. f. Unters Nahr.*, 2, p. 81, 1888.

Une dizaine d'années plus tard, Berthelot (1) émit l'hypothèse d'un « chlore organique » existant à côté de chlorures alcalins et terreux par analogie avec ce qui se passe pour l'iode dont on a pu isoler des combinaisons organiques des varechs et du corps thyroïde. Aussi l'auteur chercha-t-il un procédé de dosage du chlore total :

La plante desséchée préalablement dans un courant d'oxygène est brûlée et les gaz et produits volatils dirigés dans une colonne de carbonate de sodium ou de potassium pur, chauffé au rouge sombre. Le chlore est transformé en chlorure alcalin que l'on dose par le nitrate d'argent.

L'auteur trouva par ce procédé 0 g. 37 % de chlore dans un échantillon moyen de feuilles de blé, chiffre qu'il a essayé de contrôler par un autre procédé :

La substance desséchée est brûlée à la plus basse température possible, sans chercher à se débarrasser complètement du carbone. Le produit de la combustion repris par de l'acide nitrique étendu et froid est dosé au moyen du nitrate d'argent.

Par ce second procédé l'auteur ne trouva que 0 g. 30 % de chlore.

La perte de cet élément subie par volatilisation était de 1/5. Elle pouvait être due à une autre cause, d'après l'auteur lui-même : à l'action de l'eau ou des éléments acides des plantes réagissant sur les chlorures préexistants.

1. Berthelot, C. R., 128, p. 23-26, 1899.

Enfin, l'auteur signala que les chlorures alcalins étant volatils au rouge, la substance, même additionnée de carbonate de sodium ou de potassium, si elle est portée au rouge, perd des chlorures par volatilisation.

Berthelot essaya en outre de démontrer l'existence du « chlore organique » par deux procédés :

1° La plante est traitée par l'acide nitrique, et les chlorures passés dans le liquide sont dosés par le nitrate d'argent. L'auteur pensait ainsi avoir le chlore minéral et le comparer au chlore total, mais les matières organiques présentes fixent aussi de l'argent et le dosage est entaché d'erreur ;

2° L'auteur dosait les métaux alcalins et alcalino-terreux. Leurs proportions restent toujours plus fortes que la proportion relative de chlore.

En 1915, un Hollandais, D. J. de Jong (1), reprenant l'étude du chlore dans la matière végétale, chercha à déterminer la quantité suffisante de carbonate de sodium à ajouter au végétal pour éviter les pertes de chlore pendant la calcination.

L'auteur analysa diverses plantes ou parties de plantes, en additionnant chaque échantillon desséché de quantités croissantes de carbonate de sodium, jusqu'à 4 g. pour 20 g. de substance.

Des résultats de ces analyses, il ressort que l'addition de 2 g. de CO_3Na^2 est suffisante pour fixer le chlore de 20 g. de matière végétale sèche.

1. D. J. de Jong, *Chem. Weckblad.*, 12, p. 592, 1915.

Les chiffres obtenus par l'auteur sont les suivants :

Grain d'orge.....	0,152 g. Cl %.
Paille d'orge.....	0,960 —
Betterave fourragère	0,310 —
Feuille de betterave.....	0,827 —

En 1917, Balland (1) fit une étude des graines de céréales et légumineuses au point de vue de leur richesse en chlore. Voici la technique suivie par l'auteur :

La substance (5 g.) est concassée au mortier en fer et placée dans une capsule de platine. On l'humecte avec une solution à 5 % de carbonate de potassium exempt de chlore. On dessèche à l'étuve et calcine lentement au rouge sombre. Les cendres blanches ainsi obtenues sont reprises par de l'eau distillée chaude et la solution est additionnée d'acide nitrique pur jusqu'à réaction acide, d'un excès (5 cc.) de solution décimale de nitrate d'argent et de quelques centimètres cubes d'une solution d'alun ferrique. Le nitrate d'argent en excès est dosé au moyen d'une solution décimale de sulfocyanure de potassium.

Balland obtint par ce procédé les résultats suivants, exprimés pour 100 grammes de produit du commerce possédant une teneur moyenne en eau de 12 % :

1. Balland, *J. de Pharm. et de Chim.*, 15, p. 105, 1917.

Avoine.....	0,03 à 0,12 g.
Blé	0,03 à 0,06 —
Maïs	0,03 à 0,05 —
Millet	0,11
Orge.....	0,06
Riz	0,01 à 0,03 —
Fève.....	0,06
Haricot	traces -0,01 —
Lentille.	0,04 à 0,09 —
Pois	0,04 à 0,10 —

En 1926, Hermann Hinglais (1) reprit l'étude du dosage du chlore dans les végétaux et apporta une modification à la technique suivie généralement.

Cet auteur trouve préférable d'effectuer la combustion dans un tube de verre dans lequel la substance végétale pulvérisée est placée entre deux colonnes de carbonate de sodium pur maintenues par de l'amiante. Le tube est chauffé tandis qu'on envoie un courant d'oxygène. Après refroidissement, le contenu du tube est recueilli dans de l'eau distillée et la solution obtenue neutralisée lentement par l'acide nitrique pur.

L'auteur dosa le chlore dans ce liquide par les procédés habituels et donna sa préférence à la méthode cyanoargentimétrique.

Doris H. Tilden (2) proposa une méthode pour le dosage du chlore total chez les végétaux, toujours basée sur le même principe : incinération en présence de carbonate de sodium.

1. Hermann Hinglais, *Bull. des Sc. Pharmacol.*, 33, p. 625, 1926.

2. Doris H. Tilden, *J. Assoc. Official Agr. Chem.*, 11, p. 209, 1928 : 12, p. 195, 1928.

Récemment, J. Bodnar et Ladislaus Barta (1) étudiant une méthode simple et rapide pour l'analyse du tabac, signalèrent, à côté d'autres éléments, 0,13 à 1,19 g. % de chlore dans cette plante.

L'halogène est dosé par la méthode de Volhard dans les cendres blanches obtenues par calcination du végétal en présence de magnésie.

III. — Dosage du chlore dans le liquide d'expression du végétal après élimination des protéines

Différents auteurs ont étudié des méthodes de dosage du chlore dans la sève des végétaux après élimination de la matière organique par un agent chimique approprié.

En 1924, R. A. Gortner et N. F. Hoffman (2) donnèrent une technique au cours de laquelle la coagulation des protéines est effectuée par une solution de sulfate de cuivre à 8 % et de la soude normale à l'ébullition.

Les auteurs ont expérimenté leur méthode de dosage sur la sève de courge additionnée de quantités variables de chlorure de sodium. La quantité d'halogène dosée par la méthode de Volhard a été retrouvée intégralement.

1. J. Bodnar et Ladislaus Barta, *Biochem. Z.*, 227, p. 429, 1930.

2. R. A. Gortner et N. F. Hoffman, *Botan. Gaz.*, 77, p. 96-102, 1924.

La même année, J. V. Laurence et J. Arthur Harris (1) étudièrent également un procédé de dosage des chlorures dans la sève des végétaux.

La matière colorante du liquide provenant du broyage de la plante est détruite par l'acide nitrique à l'ébullition. De cette façon, disent les auteurs, la cause d'erreur provenant de la fixation de l'argent par les pigments disparaît.

Plus récemment, Morton F. Mason (2) essaya d'appliquer aux substances d'origine végétale la « Digestion de Carius » recommandée par Van Slyke (3) pour le dosage des chlorures dans les tissus animaux.

Dans une série d'essais, au cours desquels n'intervient pas plus de 20 mg. de chlore, on ajoute des quantités variables d'un hydrate de carbone et un excès de solution de nitrate d'argent 0,05 N dans l'acide nitrique concentré. On met à digérer plusieurs heures au bain-marie. La liqueur est alors diluée et l'argent qu'elle renferme titré au moyen d'une solution de sulfocyanate de potassium 0,05 N en présence d'alun de fer.

Cette méthode donne de mauvais résultats lorsque l'essai renferme une grande quantité d'hydrates de carbone, le dosage étant gêné par l'apparition de composés oxygénés de l'azote. Pour se débarrasser

1. J. V. Laurence et J. Arthur Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, 46, p. 1471, 1924.

2. Morton F. Mason, *J. Assoc. Official Agr. Chem.*, 13, p. 226, 1930; 14, p. 223, 1931.

3. Van Slyke, *J. of Biol. Chem.*, 58, p. 523, 1923.

de tous les hydrates de carbone, l'auteur ajoute à l'essai des cristaux de permanganate de potassium avant et après la digestion. Il recommande aussi, après le traitement au permanganate de potassium, l'addition d'acide acétique cristallisable, suivie d'une ébullition de 2 ou 3 minutes, afin d'éliminer les cyanures qui peuvent se trouver présents dans la solution.

IV. — Procédé microchimique de diagnose du chlore dans les végétaux.

C'est au moyen d'une méthode microchimique que J. Jung (1) entreprit en 1920 un travail d'ensemble sur la présence et la répartition du chlore dans le règne végétal. Il décela cet élément dans plusieurs centaines de plantes.

L'auteur se servit des deux réactifs suivants :

I	{	Acétate de thallium	0,5 g.
	{	Glycérine	2 g.
	{	Eau distillée	7,5 g.
II	{	Nitrate d'argent	0,1 g.
	{	Ammoniaque	9,1 g.

Le premier donne avec les chlorures des cristaux de chlorure de thallium de forme caractéristique. Le second donne avec ces sels du chlorure d'argent solubilisé par l'ammoniaque, mais qui, par évapora-

1. J. Jung, *Sitzb. Akad. Wiss. Wien.*, 129, p. 297, 1920.

tion du solvant, prend une forme cristalline bien déterminée.

Une coupe du végétal soumis à l'analyse est reçue dans une goutte de réactif, abandonnée une ou deux secondes et examinée au microscope.

L'auteur exprime ses résultats par les chiffres 0, 1, 2, 3, 4, 5 suivant que la réaction est nulle, très faible ou faible, moyennement forte, forte ou très forte, et arrive aux conclusions suivantes :

Très peu de plantes sont tout à fait dépourvues de chlorures (conifères, plantes parasites).

La quantité de chlore croît généralement de la racine à la feuille dont les tissus parenchymateux sont riches en chlorures, tandis que l'épiderme et les poils n'en renferment presque pas.

Les plantes poussant dans un sol riche, humide ou dans la mer, sont plus riches que celles des sols sablonneux et secs.

Certaines familles de plantes possèdent une teneur en chlore assez élevée, alors que chez d'autres familles la teneur est constamment faible.

Ce procédé microchimique de diagnose du chlore, imaginé par J. Jung, en 1920, fut modifié l'année suivante par Hermann Brunswick (1) qui colora les cristaux de chlorure d'argent par le bleu de méthylène. Ainsi colorés, les cristaux sont rendus plus visibles, ils ressortent en bleu sur le fond de la coupe débarrassée de l'excès de colorant par lavage à l'alcool et à l'acide nitrique.

1. Hermann Brunswick, *Ztschr.f. wiss. Mikroskopie*, 38, p. 150, 1921.

B. — RECHERCHE ET DOSAGE DU BROME

On connaît peu de travaux ayant eu pour objet la détermination du brome dans les tissus végétaux. La présence de cet élément a cependant été signalée depuis longtemps à côté de l'iode chez diverses plantes marines, et en particulier chez les algues. Le brome existant normalement dans l'eau de mer en proportion élevée, il est, semble-t-il, normal que les végétaux qui en sont constamment baignés en renferment des proportions suffisantes pour qu'on ait pu facilement le caractériser même par des réactions peu sensibles.

Tout récemment, Sauvageau (1) a cru pouvoir conclure à la présence du brome libre dans des ampoules incolores et réfringentes observées dans l'*Antithamnionella sarniensis*. Par analogie avec des organes renfermant de l'iode libre, observés chez certaines Floridées, et appelés ioduques, il a proposé d'appeler ceux-ci des bromuques. Il a fait les mêmes remarques sur des échantillons d'espèces différentes récoltés dans des contrées très éloignées les unes des autres. Il aboutit à cette conclusion en faisant agir la fluo-

1. Sauvageau, C. R., 187, p. 841 et 1041, 1925.

rescéine ammoniacale qui produit, avec le brome, la teinte rose de l'éosine.

D'après Pierre Dangeard (1), l'iode libre des iodures proviendrait de la décomposition d'un iodure par un phénomène oxydasique produit au moment du déchirement des cellules. La même hypothèse pourrait être appliquée pour expliquer la libération de brome dans les observations de Sauvageau.

Quoiqu'il en soit, les documents dont nous disposons sont des plus restreints en ce qui concerne le brome contenu dans les végétaux terrestres pour lesquels les causes d'introduction de cet élément sont difficiles à imaginer *à priori*.

C'est seulement au milieu du siècle dernier, et au cours d'un travail sur la présence de l'iode dans les eaux douces et dans les plantes terrestres que Marchand (2) a soupçonné la présence du brome dans ces végétaux. On peut donc dire que la question du brome normal dans le règne végétal est une question presque complètement inconnue.

M. A. Damiens ayant mis au point une méthode de recherche et de dosage du brome dans les matières organiques, cette étude pouvait être envisagée, et l'intérêt d'un tel travail était évident, en raison des observations faites par le même auteur dans le règne animal, où il a pu démontrer la présence pratiquement constante du brome dans les tissus vivants les plus divers.

1. Pierre Dangeard, *Le Botaniste*, 21, p. 129, 1929.

2. Marchand, C. R., 31, p. 495, 1850.

C'est en appliquant cette méthode que, tout récemment, Mogos (1) au cours d'un travail sur les *Traitements chimiques du Blé, de la Farine et du Pain* a été amené, au sujet de la recherche des bromates proposés comme substance améliorante de la farine, à rechercher le brome existant normalement dans les produits de meunerie et de boulangerie. Il a réalisé de nombreux dosages de cet élément.

Les chiffres qu'il a indiqués, et qui sont rapportés à la matière primitive, sont rappelés ci-dessous. Nous mentionnons comparativement les valeurs calculées par nous, rapportées à la matière sèche.

Nombre d'échantillons		Brome en mg. pour 100 g.	
		de matière primitive	de matière sèche
Blé.....	4	0,20 -0,25	0,23 -0,29
Farine.....	4	0,066 -0,080	0,076-0,093
Remoulage....	4	0,42 -0,50	0,49 -0,58
Son	4	1 -1,50	1,16 -1,74
Pain	4	mie 0,075 -0,090 croûte 0,0100-0,0115	

A la même époque, M. A. Damiens, avec notre collaboration, avait entrepris des recherches d'un point de vue général, au sujet du brome normal dans le règne végétal. Ainsi, cet élément a pu être dosé dans un très grand nombre de végétaux appartenant aux familles les plus diverses, et provenant d'origines très différentes.

Au cours de ces déterminations, et suivant les principes mêmes appliqués par M. Damiens, le dosage du

1. Mogos, Th. Doct. Pharm., 1931.

chlore est fait parallèlement à celui du brome, de manière à permettre l'évaluation du rapport des proportions des deux éléments qui s'accompagnent dans la nature. La détermination de ce rapport présente d'autant plus d'intérêt qu'il permet de reconnaître avec plus de sécurité les cas où la teneur en brome devient particulièrement élevée.

Dans le présent travail, qui vient compléter les résultats déjà acquis, et que nous rappellerons avec quelques détails, nous avons étudié plus spécialement les plantes ou parties de plantes ayant des applications thérapeutiques. A ce point de vue particulier, le dosage du brome peut présenter un intérêt très spécial en dehors de ce qui vient d'être dit, par le fait que cet élément présente des propriétés physiologiques déterminées, et que, dans certains cas tout au moins, il peut y avoir intérêt à connaître les proportions introduites dans l'organisme.

A vrai dire, comme nous le constaterons, les quantités sont faibles, mais cependant elles ne sont pas toujours négligeables. Elles sont, en tout cas, suffisantes pour permettre une caractérisation certaine et un dosage rigoureux,

MÉTHODE ANALYTIQUE SUIVIE

Nous avons utilisé, pour exécuter ce travail, la méthode de dosage dont les détails ont été précisés par M. A. Damiens dans les publications rappelées plus haut. Nous avons simplement adapté certaines opérations aux cas particuliers que nous envisagions, en évitant, autant que possible, les causes d'erreurs prévisibles dans chaque essai. Nous rappellerons sommairement les principes appliqués au cours de cette recherche, qui comprend la destruction de la matière organique, l'isolement du brome et du chlore et leur dosage.

DESTRUCTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE.

La matière organique est tout d'abord séchée à l'étuve à 100° et les opérations analytiques sont poursuivies sur une prise d'essai de 5 g. de matière sèche. Celle-ci est réduite en poudre fine au moulin ou au mortier, suivant les circonstances, on lui ajoute 25 g. de nitrate de potassium et 40 g. de carbonate de sodium anhydre. Le tout est très soigneusement mélangé et la poudre homogène ainsi obtenue est

placée dans une capsule d'argent. On broie dans le mortier utilisé au cours de l'opération précédente 10 g. du même carbonate de sodium dans le but de le nettoyer, et l'on dispose cette poudre en couche légère à la surface du contenu de la capsule.

La combustion de la substance est réalisée au four à moufle à une température aussi peu élevée que possible. On évite en particulier la fusion des sels. Lorsque la réaction se produit, la masse saline se boursoufle. Ce phénomène étant terminé, on élève la température jusqu'au rouge naissant que l'on maintient pendant 10 minutes environ, en faisant tourner de temps en temps la capsule sur son axe, de manière à présenter chacune de ses parties aux régions les plus chaudes du four.

Dans ces conditions, la masse saline obtenue est blanche après refroidissement. Elle est poreuse, facilement soluble dans l'eau bouillante dont on fait intervenir 200 cc. environ. On filtre la solution en évitant qu'elle se refroidisse au-dessous de 50° pour éviter la cristallisation du carbonate de sodium. On la recueille dans un vase à précipiter de 500 cc. Elle renferme les halogènes à l'état de sels alcalins à côté de nitrate, de nitrite et de carbonate de sodium.

ISOLEMENT DU BROME ET DU CHLORE.

Il importe maintenant de séparer le brome et le chlore qui sont en présence de quantités très élevées de sels étrangers, la caractérisation du premier étant

impossible dans ces conditions. La précédente solution est neutralisée par de l'acide nitrique exempt de brome, introduit goutte à goutte au moyen d'un tube effilé, dont l'extrémité aboutit au fond du récipient contenant le liquide. Le dégagement de gaz carbonique est ainsi très lent. Il se produit sans projection de liquide, le vase à précipiter étant recouvert d'une plaque de verre. La neutralité étant obtenue, on ajoute un excès de 2 cc. d'acide nitrique. Cette opération, pour être bien conduite, demande environ 24 heures.

La solution ainsi préparée doit être parfaitement incolore et limpide. On en précipite alors les halogènes par une solution décimormale de nitrate d'argent employée en excès. On porte le liquide à l'ébullition pendant 10 minutes, et au bain-marie pendant 3 heures pour rassembler le précipité. On abandonne au refroidissement pendant une nuit, on filtre la liqueur surnageante sur un filtre sans cendres en ayant soin d'entraîner le moins possible de précipité, celui-ci devant rester dans le vase où on l'a formé. La liqueur filtrée est recueillie dans une fiole jaugée de 500 cc. Le précipité argentique est lavé par décantation à cinq reprises, avec 50 cc. d'eau distillée dans chaque opération, les eaux de lavage étant jointes à la liqueur filtrée. Toutes les manipulations où intervient le précipité argentique sont faites à l'obscurité pour éviter sa réduction par la lumière. On complète à 500 cc. le volume du liquide recueilli.

Lorsque le lavage est terminé, on dispose :

1^o D'un précipité d'halogénures d'argent qui sera utilisé pour le dosage du brome ;

2^o D'un liquide dans lequel on dosera l'excès d'argent, ce qui permettra de connaître par différence la quantité de chlore intervenu à l'origine de l'opération.

DOSAGE DU BROME.

Le dosage du brome est donc réalisé à partir du précipité argentique. Celui-ci se trouve placé dans le vase où il a été formé ; on y joint les quelques parcelles qui ont pu être recueillies sur le filtre en les entraînant au moyen d'un jet très fin d'eau distillée, environ 3 à 4 cc. On ajoute un fragment de zinc et trois gouttes d'acide sulfurique pur. Les sels d'argent sont réduits, le métal est libéré et les acides halogénés entrent en solution à l'état d'acides et de sels de zinc. Le liquide est filtré sur un très petit filtre de papier, on lave, en recueillant dans un tube spécial bouché à l'émeri. Le précipité d'argent réduit est lavé par quelques centimètres cubes d'eau distillée. Les eaux de lavage sont réunies à la solution dans le tube et le volume du liquide est finalement amené à 10 cc.

C'est sur ce liquide, ou sur une fraction seulement si l'on soupçonne une forte concentration en brome, que l'on recherche cet élément. On utilise dans ce but une réaction due à MM. Denigès et Chelle (1),

1. Denigès et Chelle, C. R., 155, p. 1010, 1912.

basée sur l'emploi d'un réactif à base de fuchsine décolorée par l'acide sulfurique.

Nous en rappelons la composition :

Acide sulfurique au 1/20 en volume	100 cc.
Solution de fuchsine au 1/1000	10 cc.

La liqueur doit se décolorer presque complètement au bout d'une heure.

La technique employée, qui est celle de ces auteurs, légèrement modifiée, est la suivante :

A 10 cc. de la solution étudiée, on ajoute successivement :

0 cc. 4 d'acide chlorhydrique,

2 cc. d'acide sulfurique.

On laisse refroidir, puis on ajoute :

0 cc. 4 de solution de chromate de potassium à 10 %.

On laisse en repos, 10 minutes, puis on ajoute :

2 cc. de réactif à la fuchsine sulfurique,

et 2 cc. de chloroforme.

On agite vivement pendant 30 secondes et on abandonne au repos. Le chloroforme prend une coloration violacée ou violette en présence de brome. L'intensité de cette teinte est évaluée par comparaison en établissant pour chaque essai ou série d'essais une gamme de tubes renfermant de 0 mg. 01 à 0 mg. 05 de brome à l'état de bromure alcalin. Ces témoins sont préparés à l'aide d'une solution de bromure de

potassium renfermant 14 mg. 875 de sel pur par litre, ce qui correspond à 0 mg. 01 de brome par centimètre cube. La sensibilité du dosage est telle que l'on évalue facilement 0 mg. 01 en plus ou en moins lorsque les teintes obtenues sont inférieures à celles correspondant à 0 mg. 05 de brome dans l'expérience.

PURIFICATION DES RÉACTIFS.

La réaction mise en jeu permettant de déceler 0 mg. 005 de brome à partir de 5 g. de matière organique desséchée et faisant intervenir des quantités importantes de sels minéraux, il importe que les réactifs soient d'une pureté parfaite. Leur purification présente, comme l'a montré M. Damiens, une importance capitale. Nous rappellerons les procédés employés pour la réaliser à partir des produits du commerce : nitrate de potassium, carbonate de sodium et acide nitrique. Ces produits, même étiquetés purs, renferment toujours du brome décelable par la méthode utilisée.

Pour le nitrate de potassium, nous avons employé comme matière première le produit commercial dénommé nitrate de potassium « neige » et nous l'avons purifié par trois cristallisations successives.

Le carbonate de sodium utilisé était le produit dénommé « sec (soude Solvay) ». Sa purification a été obtenue en le précipitant à deux reprises différentes par évaporation d'une solution saturée, à l'état

de carbonate monohydraté. Celui-ci, placé à l'étuve, se déshydrate facilement à 105°.

Quant à l'acide nitrique, nous avons utilisé la variété dite « acide ordinaire à 36° Bé, densité : 1,33, exempt de chlore ». Nous l'avons purifié en le distillant dans un appareil de quartz, la distillation étant conduite très lentement et en rejetant le premier et le dernier dixièmes.

Etant donné le très grand nombre d'expériences que nous avons faites, nous avons employé de grandes quantités de chacun de ces réactifs.

Dans chacune des préparations, ils ont été soumis à des essais à blanc, ainsi d'ailleurs que l'eau distillée employée dans nos expériences. En outre, nous avons également expérimenté sur le mélange de ces réactifs dans les quantités intervenant dans chacune de nos opérations.

Enfin, les filtres utilisés étaient des filtres sans cendres de la marque Durieux. Ils ont été lavés à l'eau distillée bouillante jusqu'à cessation de tout précipité par le nitrate d'argent.

DOSAGE DU CHLORE.

Le précipité argentique aux dépens duquel a été réalisé le dosage du brome a été obtenu par séparation d'une liqueur contenant un excès de nitrate d'argent. Celle-ci ayant été recueillie dans une fiole jaugée de 500 cc. et amenée à ce volume, l'argent qu'elle contient est dosé à l'aide d'une solution déci-

normale de sulfocyanure d'ammonium en présence d'alun de fer comme indicateur. On opère sur 100 cc. de liquide.

Par différence, on calcule la quantité de solution décinormale de nitrate d'argent qui a été nécessaire pour précipiter les halogènes. Connaissant la teneur en brome déterminée antérieurement, il est facile de calculer la quantité de nitrate d'argent nécessaire à sa précipitation, et qui, dans la majorité des cas, est d'ailleurs insignifiante. Ces données permettent d'évaluer exactement la quantité d'ion chlore intervenue dans l'essai.

La purification des réactifs au point de vue du chlore ne doit pas nécessairement être aussi absolue que pour le brome. En particulier, le carbonate de sodium, purifié comme il a été dit plus haut, renferme toujours des traces de chlore variant dans nos nombreux essais entre 3 mg. 55 et 14 mg. 2 pour 50 g.

Le dosage en a été réalisé préalablement pour chaque échantillon intervenant dans nos expériences et il en a évidemment été tenu compte pour les calculs définitifs. Nous aurions pu pousser la purification du carbonate de sodium beaucoup plus loin en répétant suffisamment les cristallisations. En fait, ce chlore restant ainsi en petite quantité dans nos réactifs, loin de gêner, se montre au contraire d'une grande utilité dans le cas où les échantillons examinés sont pauvres en halogènes. Il favorise les manipulations sur le précipité argentique en augmentant l'importance de ce dernier.

REMARQUE SUR LA PRÉSENCE POSSIBLE DE L'IODE.

M. Damiens a montré que l'iode peut gêner dans une certaine mesure le dosage du brome. On sait que l'iode existe dans certains végétaux et s'il est présent, il précipite en même temps que le chlore et le brome, à l'état de sel d'argent. Mais pratiquement, nous n'avons pas eu à nous préoccuper d'une perturbation réelle apportée par la présence de cet élément, car M. Damiens a montré que, jusqu'à la quantité de 0 mg. 50, l'iode est dissimulé au cours de la réaction et que c'est seulement au-dessus de cette quantité qu'il gêne pour la recherche du brome. Ce chiffre est très supérieur à celui que l'on peut attendre, tout au moins dans les végétaux terrestres et, dans ces conditions, nous n'avons pas eu à craindre une cause d'erreur de cette nature.

MODIFICATION APPORTÉE À LA MÉTHODE POUR LE TRAITEMENT DE CERTAINES PLANTES.

Dans certains cas, nous avons reconnu l'utilité de dessécher le tissu végétal à l'étuve en l'imprégnant de potasse caustique. Ce traitement a été reconnu nécessaire pour les plantes très lignifiées ou siliceuses dont la pulvérisation à l'état sec est en effet très difficile. Pour y parvenir, la substance, imprégnée de lessive de potasse (5 cc. pour 5 g.) et de carbonate de sodium, est chauffée à température aussi

basse que possible, mais suffisante pour la faire charbonner. Ce phénomène s'étant produit, la masse obtenue est facile à pulvériser. On réalise ensuite sa combustion en présence de nitrate de potassium dans les conditions indiquées plus haut.

D'autre part, pour les plantes riches en silice, une filtration supplémentaire s'impose après l'acidification par l'acide nitrique et avant l'addition de nitrate d'argent.

La méthode de dosage du brome, sensible à 0 mg. 005, est d'exécution assez délicate, mais elle se montre très fidèle. Nous l'avons appliquée :

1° A des solutions très diluées de bromure alcalin de titre connu, et nous avons observé que si l'on suit très exactement les indications rappelées antérieurement, les résultats sont absolument constants ;

2° A des matières organiques exemptes de brome, et additionnées de quantités connues de bromure que nous avons toujours retrouvées intégralement.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

PREMIÈRE PARTIE

Les recherches de M. Damiens ont montré que le brome existe normalement dans les tissus animaux, et les proportions en ont été déterminées dans un très grand nombre de cas. Il a ainsi montré l'intérêt de la détermination du taux du chlore, comparative-ment à celui du brome pour établir le rapport de ces deux éléments.

D'une statistique portant sur 331 cas, il résulte que le taux moyen de brome normal est de l'ordre de 0 mg. 167 pour 100 g. d'organe humain. Le rapport 1000 Br. Cl, déterminé sur 130 individus, a pu être fixé à une valeur moyenne de 0,84, ce qui permet de calculer un rapport atomique $\frac{1000 \text{ Br}}{\text{Cl}}$ égal à 0,37.

Des mesures faites sur les tissus d'animaux divers ont permis de mettre en évidence les valeurs moyennes suivantes, qui sont sensiblement plus élevées que pour l'homme :

	$\frac{1.000 \text{ Br}}{\text{Cl}}$	at	$\frac{1.000 \text{ Br}}{\text{Cl}}$
Chien n° 1	1,84		0,81
Chien n° 2	1,56		0,69
Bœuf	1,2		0,53
Pigeon	4,6		1,99

Faute d'éléments suffisamment nombreux d'appréciation, on pouvait alors penser que le brome est introduit dans l'organisme par les aliments, et en particulier par le sel qui en renferme des proportions appréciables. Toutefois, le rapport atomique n'est dans ce produit que de 0,06 environ. Il était donc intéressant de rechercher si cet élément pouvait être caractérisé dans les tissus végétaux et tout d'abord dans ceux qui sont consommés par l'homme et les animaux.

C'est pourquoi M. Damiens, avec notre collaboration, a envisagé les céréales et des graines comestibles. Le pain et les substances qui entrent dans sa fabrication (farine, sel, levure), ont été étudiés accessoirement. Nous avons ensuite examiné des légumes divers et des fruits.

Nous rappellerons les résultats de ces déterminations auxquelles les nôtres se rattacheront.

CHAPITRE PREMIER

BLÉ, FARINE ET DÉRIVÉS GRAINES COMESTIBLES

Blé, Farine.

On trouvera dans le tableau n^o 1 les valeurs obtenues pour le blé et la farine.

Ces premiers résultats montrent que la teneur en brome du grain de blé est supérieure à 0,2 mg. pour 100 g. de matière sèche, le rapport atomique $\frac{1000 \text{ at. Br}}{1 \text{ at. Cl}}$ étant égal à environ 1, 2-1, 3.

Dans la farine, la proportion de brome est beaucoup plus faible que dans le grain de blé. Elle atteint au maximum 0,12 pour les farines normales. Le rapport atomique reste cependant voisin, dans certains cas, de celui observé dans le grain de blé, en raison du fait que la proportion de chlore s'abaisse dans la farine, parallèlement à celle du brome. Toutefois, dans certains échantillons, la proportion de brome est si faible dans la farine qu'elle ne peut être déterminée.

TABLEAU N° 4.

BLÉ. — FARINE

Echantillons	Origine	Date du prélèvement ou de la récolte	Humidité %,	Br. en mg. pour 100 g. mat. sèche	Cl en g. pour 100 g. mat. sèche	Rapport 4.000 Br Cl	Rapport 4.000 at Br 1 at. Cl
Blé	Haute-Garonne	1931	15	0,28	0,090	3,4	1,37
Blé	Deux-Sèvres	1930	15,4	0,21	0,075	2,8	1,24
Son	Haute-Garonne	avril 1932	15	0,58	0,103	5,6	2,5
Farine	—	—	15	0,21	0,076	2,7	1,2
Farine	—	avril 1931	15	0,12	0,043	2,8	1,24
Farine	—	—	14,6	0,09	0,077	4,2	0,53
Farine	Deux-Sèvres	—	21	traces	0,044		
Farine	Paris	mars 1931	7,9	»	0,061		
Farine	—	—	»	0,108	0,060	1,8	0,79
Farine gruau .	—	janvier 1932	7	0,10	0,035	2,8	1,24
Farine gruau .	—	—	8	0,93	0,033	28	12,4

Le son contient une proportion de brome relativement plus élevée, et son rapport atomique se trouve également supérieur (2,5).

Ces observations montrent que les halogènes sont différemment concentrés dans l'albumen du grain et dans son enveloppe, et mettent en évidence une localisation assez frappante.

Nous remarquons qu'une farine de gruau achetée à Paris, dans une boulangerie, contenait une proportion de brome exceptionnelle donnant un rapport atomique de 12,4, c'est-à-dire environ 10 fois supérieur à celui qui est observé dans les farines normales. L'introduction artificielle d'un dérivé bromé paraît vraisemblable dans un tel cas.

Pain.

Sur 32 échantillons de pain prélevés soit à Paris, soit dans divers départements, dans le courant de l'année 1931, on observe les valeurs moyennes suivantes, qui sont tirées du tableau n° 2 :

Humidité.....	22,3-34,2
Brome en mg. pour 100 g. matière sèche..	0,09-0,693
Chlore en g. pour 100 g. matière sèche.....	0,82-1,8
Rapport $\frac{1.000 \text{ Br}}{-\text{Cl}}$	0,07-0,47
Rapport $\frac{1.000 \text{ at. Br}}{1 \text{ at. Cl}}$	0,031-0,209

Il est encore à remarquer, en dehors des valeurs précédentes considérées ici comme des moyennes, qu'un pain, couramment vendu à Paris comme

TABLEAU N° 2 *bis*.

PAIN (Suite).

Origine		Humidité %	Br en mg. pour 100 g. mat. sèche	Cl en g. pour 100 g. mat. sèche	Rapport 1.000 Br Cl	Rapport 1.000 at. Br 1 at. Cl
Seine-et-Oise	mars 1931	22,3	0,45	—	0,41	—
—	—	24	0,57	4,1	0,41	0,18
—	—	27,9	0,42	4,2	0,47	0,209
Oise	novembre 1931	30,7	0,56	4,1	0,41	0,049
Loiret	mars 1931	30	0,093	4,46	0,38	0,168
Deux-Sèvres	avril 1931	23	0,693	1	0,093	0,041
Bas-Rhin	mai 1931	en partie desséché	0,32	4,8	0,38	0,168
Vosges	—	—	0,31	0,82	0,39	0,173
Haute-Garonne	mai 1931	—	0,42	0,90	0,34	0,151
—	avril 1932	—	0,39	0,95	0,44	0,195
—	avril 1931	—	0,21	0,95	0,41	0,182
—	—	26,4	0,24	1,06	0,19	0,084
Hautes-Pyrénées	—	23,6	0,36	1,4	0,17	0,075
Haute-Garonne	—	—	0,46	0,96	0,37	0,164
—	—	—	—	1,2	0,13	0,058
Pain de germe de blé	décembre 1931	32,7	0,68	0,935	0,72	0,319
Biscotte de marque	—	7,9	0,57	0,650	0,87	0,38

fabriqué à partir d'une farine de germe de blé, et acheté en décembre 1931, renferme une proportion particulièrement élevée de brome par rapport au chlore présent, le rapport atomique étant égal à 0,319, c'est-à-dire supérieur au plus élevé trouvé dans la statistique précédente.

De même une biscotte, vendue sous marque, présentait un rapport atomique de 0,38, paraissant également supérieur à la moyenne.

Si l'on met à part les cas particuliers correspondant d'une part aux farines de gruau, et d'autre part aux pains spéciaux, il ressort des documents que nous venons de mettre en évidence que le pain présente un rapport atomique brome chlore très inférieur à celui que l'on constate dans le blé d'une part, dans la farine de l'autre.

Nous pensons que ce fait peut être expliqué parce qu'il entre dans la composition du pain une proportion relativement élevée de sel, dans lequel le rapport atomique est beaucoup plus faible que dans la farine elle-même.

Pour expliquer cette observation plus clairement, nous avons cherché à établir, dans un cas particulier tout au moins, dans quelle proportion chacune des substances entrant dans la composition du pain apporte le brome que l'on y trouve et fait varier le rapport atomique brome chlore. Dans ce but, nous avons étudié un pain d'origine connue, fabriqué chez un particulier en province, à Montbernard (Haute-Garonne) avec une farine de blé récolté par lui-

même. Voici les résultats que nous avons ainsi obtenus :

Substances examinées	Humidité %	Br mg. pour 100 g. mat. sèche	Cl g. pour 100 g. mat. sèche	Rapport 1.000 Br Cl	Rapport 1.000 at Br 1 at Cl
Pain.....	33,7	0,39	0,95	0,41	0,182
Farine	15	0,21	0,076	2,7	1,2
Sel		8,8	60,6	0,14	0,062
Levain.....	40	0,66	0,468	1,4	0,62
		Br en mg. p. 1 l.	Cl en g. p. 1 l.		
Eau		0,03	0,055	0,6	0,26

Le levain employé n'est pas dans ce cas la levure dont on se sert ordinairement en boulangerie. C'est une pâte obtenue en ensemençant un mélange d'eau, de farine et de sel, au moyen d'un fragment de pâte fermentée et non cuite, provenant de la fournée précédente, et conservée à cette intention. Elle renferme, au moment de son emploi, environ 40 % d'eau.

La composition de la pâte qui a servi à faire le pain était la suivante :

Farine.....	20 kg.
Eau	14 kg.
Sel	0 kg. 300
Levain	1 kg.
Pâte	35 kg. 300

avec laquelle il a été obtenu 27 kg. de pain frais.

Etant donné l'éloignement du département de la Haute-Garonne, c'est un pain en partie desséché qui nous est parvenu. Nous n'avons donc pu doser son humidité vraie, mais nous avons pu la déterminer par le calcul :

Eau apportée par le levain.....	0 kg. 400
Eau apportée par la farine.....	3 —
Eau ajoutée	14 —
Soit eau.....	17 kg. 400

pour 35 kg. 300 de pâte.

Cette pâte a perdu à la cuisson :

35 kg.300 — 27 kg. = 8 kg.300 d'eau.

Les 27 kg. de pain frais renfermaient encore :

17 kg.400 — 8 kg.300 = 9 kg. 100 d'eau,

soit une teneur de 33,7 %.

Calculant alors la composition de la pâte donnant 150 g. 8 de pain frais ou 100 g. de pain desséché, nous trouvons :

Farine	111 g. 698	apportant	0 mg. 199	de brome
Eau	78 g. 19	—	0 mg. 0023	—
Sel	1 g. 68	—	0 mg. 148	—
Levain	5 g. 58	—	0 mg. 022	—
Pâte	197 g. 148	—	0 mg. 3713	—

197 g. 148 de pâte apportant 0 mg. 3713 de brome ont donné 150 g. 8 de pain frais, soit 100 g. de pain desséché.

Notre analyse nous a donné le chiffre de 0 mg. 39.

Il apparaît ainsi que ce sont la farine et la levure qui tendent à élever le rapport atomique dans le pain, le sel ayant l'influence inverse. C'est un fait qui semble général car, en analysant plusieurs échantillons de sel acheté à Paris nous avons trouvé un rapport $\frac{1000 \text{ Br}}{\text{Cl}}$ variant entre 0,11 et 0,16, ce qui correspond à un rapport atomique variant de 0,05 à 0,07 environ.

Un échantillon de levure provenant d'une boulangerie parisienne a permis de mettre en évidence une teneur en brome de 0 mg. 30 pour 100 g., une teneur en chlore de 0 mg. 057 pour 100 g., ce qui correspond à un rapport $\frac{1000 \text{ Br}}{\text{Cl}}$ égal à 5,2 et à un rapport atomique de 2,3.

Graines comestibles consommées par l'homme.

Nous avons ensuite étudié un certain nombre de graines comestibles consommées par l'homme, dans lesquelles nous avons fait des déterminations identiques. Celles-ci sont résumées dans le tableau n° 3 qui permet de faire ressortir les conclusions suivantes :

1° La présence de brome est pratiquement constante.

Cependant, dans le riz, dans certaines variétés de haricots, on ne trouve que des traces d'halogènes dont le dosage ne peut être fait. Dans un cas même de cette dernière graine, on ne peut mettre en évidence d'halogènes pour 5 g. de matière sèche.

Les rapports atomiques sont en général assez élevés.

2° Nous avons pu étudier un assez grand nombre d'échantillons de lentilles provenant d'origines bien déterminées et qui sont indiquées. Dans ces conditions, nous avons constaté que le rapport atomique était assez largement variable, qu'il pouvait atteindre dans un cas 12,6, et dans un autre cas 28,2. Cette dernière valeur est particulièrement élevée.

TABLEAU N° 3.

GRAINES COMESTIBLES CONSOMMÉES PAR L'HOMME

Echantillons	Origine	Humidité %	Br en mg pour 100 g. mat. sèche	Cl en g. pour 100 g. mat. sèche	Rapport 1.000 Br Cl	Rapport 1.000 at. Br 1 at. Cl
Riz (<i>Oryza sativa</i>)	Haute-Garonne	17,3	traces	traces		
Haricot (<i>Phaseolus vulgaris</i>)	Deux-Sèvres	80	0,64	0,064	10	4,43
Haricot vert	Inconnue	13,4	0,18	0,013	13,8	6,12
Fève (<i>Faba vulgaris</i>)	Haute-Garonne	80	0,63	0,045	4,7	2,09
Pois (<i>Pisum sativum</i>)	Inconnue	10-13	0,59	0,150	4,2	1,86
Gousse de pois	Cantal	»	0,59	0,105	5,6	2,49
entille (<i>Ervum lens</i>)	Chili n° 1	»	0,56	0,140	4,2	1,86
—	Chili n° 2 moyennes	»	0,59	0,133	4,2	1,86
—	Chili n° 3 larges	»	0,54	0,140	4,2	1,86
—	Italie	»	0,49	0,115	4,7	2,09
—	Lithuanie	»	1,42	0,070	7	3,1
—	Roumanie	»	0,94	0,066	16,9	7,5
—	Russie n° 1 moyennes	»	0,93	0,033	28,4	12,6
—	Russie n° 2 larges	»	1	0,066	14	6,2
—	Russie du Sud	7,5	1,02	0,074	13,5	6
—	Inconnue	7,5	1,02	0,016	63,7	28,2

TABLEAU N° 4.
GRAINES COMESTIBLES CONSOMMÉES PAR LES ANIMAUX

Echantillons	Origine	Humidité %	Br en mg. pour 100 g. mat. sèche	Cl en g. pour 100 g. mat. sèche	Rapport 4.000 Br Cl	Rapport 4.000 at. Br 1 at. Cl
Avoine (<i>Avena sativa</i>)	—	—	—	—	—	—
—	Haute-Garonne	12,9	0,39	0,041	9,5	4,2
—	—	13	0,23	0,070	3,3	1,46
—	Deux-Sèvres	14	0,39	0,12	3,25	1,44
Seigle (<i>Secale cereale</i>)	Haute-Garonne	13,9	0,19	0,027	7,0	3,11
Mais (<i>Zea mays</i>)	—	13	0,15	0,060	2,5	1,1
—	Hautes-Pyrénées	13,4	0,19	0,070	2,7	1,2
—	—	»	0,18	0,100	1,8	0,79
Orge (<i>Hordeum vulgare</i>)	Haute-Garonne	14,2	0,55	0,061	9,0	3,99
—	Hautes-Pyrénées	13	0,564	0,062	9,0	3,99
Millet (<i>Milium effusum</i>)	—	13	0,38	0,037	10,0	4,43
Luzerne cultivée (<i>Medicago sativa</i>)	Haute-Garonne	13,1	0,19	0,014	13,5	5,99
Luzerne lupuline (<i>Medicago lupulina</i>)	—	»	0,64	0,091	7,0	3,1
Vesce (<i>Vicia sativa</i>)	Haute-Garonne	13,2	0,21	0,049	4,3	1,91
Trèfle (<i>Trifolium arvense</i>)	Deux-Sèvres	14,7	0,29	0,09	3,2	1,42
Chenvre (<i>Cannabis sativa</i>)	Hautes-Pyrénées	8,9	0,21	—	—	—
—	Haute-Garonne	8,9	0,229	0,012	19	8,1

**Graines comestibles
consommées par les animaux.**

L'étude, suivant la même méthode, de graines comestibles consommées par les animaux, a donné les résultats inclus dans le tableau n^o 4.

Ces chiffres assez nombreux montrent, comme ceux du groupe précédent, des rapports atomiques relativement forts pour toutes ces graines. Ils varient entre 0,79 et 8,4.

La présence du brome est constante, ainsi que celle du chlore.

CHAPITRE II

PLANTES ET FRUITS COMESTIBLES

Nos déterminations ont été poursuivies en étudiant un grand nombre de plantes et fruits comestibles ainsi que des champignons. Nous exposerons successivement les résultats obtenus pour chaque groupe de substances.

Plantes comestibles (Légumes).

Les résultats observés sont consignés dans le tableau n° 5 ; ils permettent de dégager les observations suivantes :

La proportion de brome en milligrammes pour 100 grammes de matière sèche varie entre 0,17 et 2,02. Les rapports atomiques sont le plus souvent voisins de l'unité, les cas limites mettant en évidence des valeurs oscillant entre 0,17 et 7,1.

Lorsque plusieurs échantillons d'une même espèce mais d'origine différente, ont été examinés, ils ont donné en général des rapports du même ordre de grandeur. Les pommes de terre font cependant exception.

TABLEAU No 5.

LÉGUMES

Substances examinées	Lien d'origine	Humidité %	Br mg % g. mat. sèche	Cl % g. mat. sèche	Rapport 1.000 Br Cl	Rapport 1.000 at. Br I at. Cl
Pomme de terre (<i>Solanum tuberosum</i>) .						
No 1	Inconnu	80,3	1,43	0,319	4,4	1,9
No 2	Haute-Garonne	79	0,17	0,41	0,41	0,18
Topinambour (<i>Helianthus tuberosus</i>) .	Deux-Sèvres		0,62	0,226	2,7	1,2
Céleri rave (<i>Apium rapaceum</i>) n° 1....	Inconnu	88,8	0,38	0,952	0,39	0,17
n° 2....	—	88	0,47	0,968	0,48	0,21
Crosne du Japon (<i>Stachys affinis</i>) .	—	90	0,61	0,037	16	7,4
Navet (<i>Brassica napus</i>) n° 1	Haute-Garonne	86,6	0,31	0,441	0,7	0,31
n° 2	Inconnu	93	0,89	0,508	1,7	0,75
Carotte (<i>Daucus carota</i>) .	—	89,2	0,39	0,489	0,79	0,35
Betterave (<i>Beta vulgaris</i>) n° 1.....	—	81,2	0,37	0,160	2,3	1,02
n° 2.....	Haute-Garonne		0,55	0,163	3,3	1,46
Radis rose (<i>Raphanus sativus</i>) .	Inconnu	95	0,83	0,63	1,3	0,58
Radis noir (<i>Raphanus sativus</i>) .	—	95	0,92	0,66	1,3	0,61
Ail (<i>Allium sativum</i>) .	Haute-Savoie	17	0,44	0,063	6,9	3,06
Oignon (<i>Allium Cepa</i>) n° 1.....	Haute-Savoie	18,4	0,22	0,111	1,9	0,84
n° 2.....	Haute-Garonne	»	0,40	0,059	1,7	0,75
Echalotte (<i>Allium ascalonicum</i>) .	Haute-Savoie	18	0,52	0,120	4,3	1,9
Poireau (<i>Allium Porrum</i>) .	Haute-Garonne	80	0,30	0,219	1,3	0,58
Asperge (<i>Asparagus officinalis</i>) .	Inconnu	80	2,02	0,830	2,4	1,06
Rhubarbe (<i>Rheum Rhaponticum</i>).....	Seine-et-Oise	95	0,75	0,26	2,8	1,24
Chou (<i>Brassica Oleracea</i>) .	Haute-Garonne		0,45	0,49	0,9	0,40
Chou-fleur (<i>Brassica Botrytis</i>) n° 1 ...	Inconnu	74,5	0,67	0,57	1,1	0,49
n° 2 ...	—	75	0,73	0,57	1,2	0,53
Artichaut (<i>Cynara Scolymus</i>) :						
Bractées	Haute-Garonne	84	0,98	0,380	2,5	1,1
Capitule	—	»	1,15	0,410	2,8	1,2

Fruits.

Les résultats obtenus dans l'analyse de fruits variés sont rapportés dans le tableau n° 6.

On peut remarquer que dans un grand nombre de cas, la proportion de brome exprimée en milligrammes pour 100 grammes de matière sèche est extrêmement faible, en particulier dans la famille des Rosacées. Les fraises font cependant exception à cette règle assez générale avec une teneur de 0,71, ainsi que les pêches, dans un cas particulier (0,47).

Parmi les fruits, le melon possède une teneur en brome extrêmement élevée (entre 9,45 et 26 mg. 2, pour 100 grammes de matière sèche).

De même, dans la tomate, nous avons jusqu'à 5 mg. 34 pour le fruit entier.

Les rapports atomiques subissent des variations de même sens, dépassant 11 dans le melon et atteignant, dans certains échantillons de tomates 2,2.

Le melon semble présenter une véritable concentration en brome. Il nous a paru intéressant, dans ce cas particulier, de comparer les teneurs de l'épicarpe, du mésocarpe et de la graine. La proportion de brome atteint son maximum dans l'épicarpe (39,7), elle est également très forte dans le mésocarpe (26,2), et apparemment beaucoup plus faible dans la graine (1,5). Mais si l'on examine, d'autre part, les rapports atomiques pour ces mêmes éléments, on observe qu'ils sont du même ordre de grandeur pour l'épicarpe,

TABLEAU N° 6.

FRUITS

Substances examinées	Lieu d'origine	Humidité %	Br mg. mat. sèche	Cl g. % g. mat. sèche	Rapport 1.000 Br Cl	Rapport 1.000 at. Br 1 at. Cl
Abricot (<i>Armeniaca vulgaris</i>)	Inconnu	87,9	0,28	0,094	2,9	1,28
Cerise (<i>Cerasus juliana</i>) n° 1	—	89	traces d'halogènes	—	—	—
— — n° 2	—	»	—	—	—	—
Fraise (<i>Fragaria vesca</i>)	—	92,2	0,71	0,144	4,9	2,17
Pêche (<i>Persica vulgaris</i>) n° 1	—	88	traces d'halogènes	—	—	—
— — n° 2	Haute-Garonne	»	0,047	0,379	1,2	0,53
Coïng (<i>Cydonia vulgaris</i>)	—	75	traces d'halogènes	0	—	—
Pomme (<i>Malus communis</i>)	—	60	»	»	»	»
Poire (<i>Pirus communis</i>)	—	34,4	»	»	»	»
Prune (<i>Prunus vulgaris</i>)	Inconnu	15	»	»	»	»
Amande (<i>Amygdalus communis</i>) ...	—	95	0	0	—	—
Nêfle (<i>Mespilus germanica</i>)	Haute-Garonne	85,5	traces d'halogènes	—	—	—
Framboise (<i>Rubus idoeus</i>)	Inconnu	»	0,088	0,012	7,3	3,24
Groseille rouge (<i>Ribes rubrum</i>)	—	30	0,17	0,024	7	3,1
— blanche	—	83	0,094	0,013	7,2	3,19
Cassis (<i>Ribes nigrum</i>)	Seine-et-Oise	7,3	0,32	0,076	4,2	1,86
Orange (<i>Citrus aurantium</i>) endocarpe ..	Inconnu	83	0,27	0,036	7,6	3,46
— — épicarpe + mésocarpe ..	—	83	0,53	0,364	1,4	0,62
Mandarine (<i>Citrus deliciosa</i>)	—	—	—	—	—	—

TABLEAU N° 6 bis.

FRUITS (Suite).

Substances examinées	Lieu d'origine	Humidité %	Br mg. % g. mat. sèche	Cl mg. % g. mat. sèche	Rapport 1.000 Br 1 at. Cl	Rapport 1.000 at. Br 1 at. Cl
Raisin (<i>Vitis vinifera</i>)	Haute-Garonne	80	0,495	0,207	0,94	0,42
Banane (<i>Musa paradisiaca</i>)	Inconnu	75,6	0,54	0,233	2,3	1,02
Figue (<i>Ficus carica</i>)	Haute-Garonne		0,48	0,066	2,7	1,2
Melon (<i>Cucumis melo</i>)	Inconnu	90	9,45	0,765	12,3	5,46
Melon d'eau (<i>Cucumis citrullus</i>)	—					
Épicarpe		91	39,7	1,50	26,4	11,7
Mésocarpe		92,2	26,2	1,04	25,1	11,1
Graine		50,7	4,5	0,046	32,6	14,4
Tomate (<i>Lycopersicum esculentum</i>)	—	90-93	5,34	1,3	4,1	1,8
—	—	»	2,69	0,536	5	2,2
—	Coutances	»	2,27	0,750	3	1,33
—	Haute-Garonne	»	1,40	0,500	2,2	0,97
—	Haute-Savoie	»	1,39	1,07	1,3	0,58
—	Seine-et-Oise	»	0,95	0,510	1,8	0,79

et le mésocarpe ; ce rapport est plus élevé pour la graine où il atteint 14,4.

Pour les tomates dont nous avons analysé six échantillons d'origines différentes, toutes se sont montrées d'une richesse en brome assez comparable. Les rapports atomiques varient relativement peu pour des échantillons d'origines très diverses, les valeurs s'échelonnant entre 0,58 et 2,2.

Champignons.

Il nous a paru utile d'étudier, à côté des végétaux comestibles dont il vient d'être question, les champignons qui, à certaines époques de l'année, entrent dans l'alimentation de l'homme. Tous les échantillons que nous avons examinés, à l'exception du *Pratella campestris*, qui a été acheté sur le marché de Paris, et de la levure de bière, ont été récoltés dans la campagne, dans la même région de la Haute-Garonne (Tableau n° 7).

Les résultats obtenus au cours de cette partie de notre travail ont montré que la présence de brome est constante dans les champignons et que la teneur est en général relativement élevée. Elle atteint dans nos essais, pour un échantillon de bolet, 3 mg. 6, pour 100 grammes de matière sèche. Les rapports atomiques sont également remarquables et sur 10 valeurs notées pour des variétés différentes, 8 sont supérieures à 2,2, le maximum atteignant 5,54. Les deux valeurs inférieures à l'unité se montrent égales à 0,66 et 0,97.

TABLEAU N° 7.

CHAMPIGNONS

Substances examinées	Lieu d'origine	Humidité %	Br. mg. % g. mat. sèche	Cl. g. % g. mat. sèche	Rapport 1.000 Br. Cl	Rapport 1.000 at. Br. 1 at. Cl
Cèpe (<i>Boletus edulis</i>) n° 1	Haute-Garonne	85-90	1,3	0,170	7,6	3,37
— n° 2	—	»	1,92	0,341	5,6	2,48
Bolet rude (<i>Boletus scaber</i>) n° 1	—	»	1,4	0,128	10,9	4,8
— n° 2	—	»	3,62	0,288	12,5	5,54
Chanterelle (<i>Cantarellus cibarius</i>)	—	»	0,19	0,028	6,7	2,97
Hydne sinué (<i>Hydnum repandum</i>)	—	»	3,26	1,35	2,2	0,97
Clavaire (<i>Clavaria flava</i>)	—	»	0,90	0,151	5,9	2,6
Mousseron (<i>Tricholoma Georgii</i>)	—	91	0,82	0,109	7,5	3,33
Marasme (<i>Marasmius oreades</i>)	—	»	0,29			
Champignon de couche	Pari3	85,2	1,54	1,03	1,5	0,66
(<i>Pratella campestris</i>)						
Levure de bière	Inconnu		0,30	0,057	5,2	2,3

Dans cette partie de notre travail réservée aux champignons, nous ne pouvons passer sous silence, bien qu'il ne soit pas comestible, un Polypore récolté sur le tronc d'un hêtre, et dans lequel nous n'avons pu déceler ni brome, ni chlore.

Mais il s'agit ici d'une plante parasite et en ce qui concerne le chlore cela paraît être en accord avec les conclusions de J. Jung (1) relatives à ces végétaux.

1. Voir page 21.

DEUXIÈME PARTIE

Nous étudierons successivement :

1° Les plantes médicinales ;

2° Quelques extraits pharmaceutiques obtenus à partir de ces plantes ;

3° En vue d'essayer de comprendre certaines causes tout au moins d'introduction des halogènes dans les tissus végétaux, nous indiquerons les résultats de l'analyse de quelques engrais ainsi que de quelques échantillons d'eaux naturelles ou ayant pu être soumises à des traitements chimiques de purification ;

4° Ce chapitre nous a amenés à étudier quelques plantes non cultivées, que nous avons recueillies dans des conditions où nous nous sommes assurés qu'aucun engrais n'a pu intervenir.

5° Nous exposerons enfin quelques essais entrepris pour amorcer l'étude de la localisation des halogènes.

Notre méthode analytique ayant été préalablement exposée avec détails, nous mentionnerons simplement les résultats obtenus par nous dans chacune de ces séries d'expériences.

CHAPITRE PREMIER

PLANTES MÉDICINALES ET PRODUITS GALÉNIQUES EN DÉRIVANT

Plantes médicinales.

Parmi les plantes médicinales, que nous avons étudiées, la plupart sont des échantillons du commerce d'origine inconnue. Dans quelques cas, cependant, nous avons pu opérer sur des produits dont nous connaissions l'origine.

La teneur en eau des produits du commerce varie de 10 à 20 % ; les produits que nous avons récoltés nous-mêmes étant moins desséchés présentaient une humidité pouvant atteindre 30 %.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau suivant où les plantes ont été groupées par parties utilisées en pharmacie (racine, rhizôme, tige, tige feuillée, etc...). Dans chaque groupe, nous avons adopté les principes de la classification habituelle des familles.

Le tableau n° 8 permet de dégager les conclusions générales suivantes :

TABLEAU No 8.
PLANTES MÉDICINALES

	Br en mg. % g. matière sèche	Cl en g. % g. matière sèche	Rapport 1.000 Br Cl	Rapport 1.000 at. Br 1 at. Cl
RACINE :				
Salsepareille (<i>Smilax medica</i>)	0,45	0,930	0,48	0,21
Rhubarbe (<i>Rheum tanguticum</i>)	0,40	0,105	3,8	1,7
Polygala (<i>Polygala senega</i>)	0	0		
Valériane (<i>Valeriana officinalis</i>)	0,16	0,098	4,6	0,71
Ratanhia (<i>Krameria Triandra</i>)	0,19	0,137	1,38	0,61
Gentiane (<i>Gentiana lutea</i>)	traces d'halogènes			
RHIZÔME :				
Iris (<i>Iris florentina</i>)	0,30	0,610	0,49	0,22
Chiendent (<i>Agropyrum repens</i>)	0,44	0,159	2,8	1,24
RACINE ET RHIZOME :				
Asperge (<i>Asparagus officinalis</i>)	1,18	0,281	4,2	1,86
TIGE :				
Douce-amère (<i>Solanum dulcamara</i>)	0,59	0,317	1,8	0,8
Cannelle (écorce) (<i>Cinnamomum zeylanicum</i>)	traces d'halogènes			
Bourdainne (écorce) (<i>Rhamnus frangula</i>)	0,49	0,034	5,5	2,44
Quinquina rouge (écorce) (<i>Cinchona Succirubra</i>)	0,38	0,204	1,9	0,84
TIGE FEUILLÉE :				
Mélisse (<i>Melissa officinalis</i>)	0,60	0,477	1,2	0,53
Morelle noire (<i>Solanum nigrum</i>)	4,70	1,216	3,8	1,68

TABLEAU N° 8 bis.

PLANTES MÉDICINALES (Suite).

	Br en mg. % g. matière sèche	Cl en g. % g. matière sèche	Rapport 1.000 Br Cl	Rapport 1.000 at. Br 1 at. Cl
TIGE FLEURIE :				
Thym (<i>Thymus vulgaris</i>)	0,20	0,482	4,4	0,49
Lierre terrestre (<i>Glechoma ederaea</i>)	0,41	0,315	4,3	0,58
BOURGEON :				
Pin Sylvestre (<i>Pinus sylvestris</i>)	traces	d'halogènes		
FEUILLE :				
Capillaire du Canada (<i>Adiantum pedatum</i>)	1,2	0,954	1,25	0,55
Thé (<i>Tea sinensis</i>)	0,49	0,054	3,7	4,64
Boldo (<i>Peumus boldus</i>)	0,60	0,308	4,9	0,84
Oranger (<i>Citrus aurantium</i>)	traces	d'halogènes		
Coca (<i>Erythroxylon coca</i>)	0,53	0,234	2,26	1
Séné (<i>Cassia angustifolia</i>)	1,05	0,037	28,2	12,5
Eucalyptus (<i>Eucalyptus globulus</i>) n° 1.	2,27	0,369	6,4	2,7
— n° 2.	1,01	0,358	2,8	1,24
Busserole (<i>Arctostaphylosuva-ursi</i>)	0,19	0,034	5,6	2,49
Frêne (<i>Fraxinus excelsior</i>)	1,84	0,449	4,1	1,82
Belladone (<i>Atropa belladonna</i>)	1,76	0,832	2,1	0,93
Datura (<i>Datura stramonium</i>)	0,99	0,423	2,3	4,02
Digitale (<i>Digitalis purpurea</i>)	1,94	0,388	3,4	1,5
Verveine (<i>Verbena officinalis</i>) n° 1.	0,75	0,223	3,4	4,5
— n° 2.	0,69	0,315	2,2	0,97
Absinthe (<i>Artemisia Absinthium</i>)	1,5	0,433	3,46	1,53

TABLEAU N° 8 *ter*.

PLANTES MÉDICINALES (Suite).

	Br en mg. % g. matière sèche	Cl en g. % g. matière sèche	Rapport 1.000 Br Cl	Rapport 1.000 at. Br 1 at. Cl
FEUILLE ET SOMMITÉ FLEURIE :				
Hysope (<i>Hyssopus officinalis</i>)	2,18	0,294	7,4	3,28
Menthe (<i>Mentha piperita</i>)	0,96	0,442	2,1	0,93
SOMMITÉ FLEURIE :				
Millepertuis (<i>Hypericum perforatum</i>)	1,2	0,182	6,5	2,88
Germandrée (<i>Teucrium chamaedrys</i>)	0,19	0,034	5,6	2,49
Romarin (<i>Rosmarinus officinalis</i>)	0,19	0,173	1,1	0,49
FLEUR :				
Houblon (<i>Humulus lupulus</i>)	0,86	0,409	2,1	0,93
Coquelicot (<i>Papaver Rheas</i>)	3,35	1,13	2,9	1,28
Violette (<i>Viola odorata</i>)	0,34	0,286	1,2	0,53
Mauve (<i>Malva sylvestris</i>) n° 1	0,83	0,517	1,6	0,71
— n° 2	0,75	0,473	1,6	0,71
Tilleul (<i>Tilia sylvestris</i>)	0,85	0,170	5	2,2
Bourrache (<i>Borrago officinalis</i>)	0,90	1,03	0,87	0,39
Bouillon blanc (<i>Verbascum thapsiforme</i>)	0,39	0,104	3,7	1,6
Sureau (<i>Sambucus nigra</i>)	0,19	0,033	5,7	2,5
Arnica (<i>Arnica montana</i>)	0,57	0,855	0,6	0,29
Camomille (<i>Anthemis nobilis</i>)	1,69	0,450	3,7	1,6

TABLEAU N° 8 *quater*.

PLANTES MÉDICINALES (Suite).

	Br en mg. % g. matière sèche	Cl en g. % g. matière sèche	Rapport 1.000 Br Cl	Rapport 1.000 at. Br Cl
FLEUR (suite) :				
Espèces pectorales (<i>Verbascum thapsiforme</i>)				
(<i>Papaver Rheas</i>)	4,39			
(<i>Althea officinalis</i>)				
(<i>Malva sylvestris</i>)				
(<i>Gnaphalium dioicum</i>)		0,620	2,2	0,97
(<i>Tussilago farfara</i>)				
(<i>Viola odorata</i>)				
PLANTE FLEURIE :				
Mercuriale (<i>Mercurialis annua</i>)	0,72	0,384	1,9	0,84
Fumeterre (<i>Fumaria officinalis</i>)	0,50	0,487	1	0,44
Aigremoine (<i>Agrimonia eupatoria</i>)	2	0,312	6,4	2,84
Petite centauree (<i>Erythraea centaureum</i>)	0,78	0,314	2,4	1,06
Senecion (<i>Senecio vulgaris</i>)	0,76	0,372	2,0	0,88
PLANTE ENTIÈRE :				
Carvagahen (<i>Chondrus Crispus</i>)	1,55	0,401	4,1	1,82
Lichen d'Irlande (<i>Cetraria islandica</i>)	0	0		
FRUIT :				
Pavot (<i>Papaver somniferum</i>)	0,47	0,252	1,8	0,79
Séné (<i>Cassia acutifolia</i>)	3,90	0,207	18,8	8,34
Anis vert (<i>Pimpinella anisum</i>)	0,77	0,412	1,8	0,79
Coriandre (<i>Coriandrum sativum</i>)	0,78	0,419	1,8	0,79
Fenouil (<i>Foeniculum dulce</i>)	0,99	0,317	3,1	1,37
GRAINE :				
Kola (<i>Kola acuminata</i>)	0,20	0,191	1	0,44
Amande douce (<i>Amygdalus communis v. dulcis</i>)	traces d'halogènes			
Amande amère (<i>Amygdalus communis v. amara</i>)				
Café (<i>Coffea arabica</i>)				

Toutes ces plantes, sauf exceptions très rares (le polygala, l'oranger, les amandes, le café), contiennent du brome en proportion appréciable. Lorsque le dosage a pu être fait, la teneur en milligrammes pour 100 grammes de matière sèche oscillait entre 0,16 et 4,70, le rapport atomique entre 0,21 et 12,5.

Le séné semble particulièrement riche en brome. Il présente un rapport atomique égal à 12,5 pour les folioles de *cassia angustifolia* et de 8,34 pour les follicules de *cassia acutifolia*.

Les plantes médicinales pour lesquelles la teneur en brome en milligrammes pour 100 grammes de matière sèche est supérieure à l'unité sont les suivantes : la morelle, le capillaire du Canada, le séné, l'eucalyptus, le frêne, la belladone, la digitale, l'absinthe, l'hysope, le millepertuis, le coquelicot, les espèces pectorales, l'aigremoine, le carragahen.

Il nous a paru intéressant, pour compléter ce travail, de faire des déterminations sur plusieurs échantillons d'une même plante, cultivés sur des terrains différents, et ayant, autant que possible, une origine connue. Nous sommes heureux, à ce sujet, de pouvoir remercier M. Weitz, assistant du cours de matière médicale à la Faculté de Pharmacie de Paris, qui a bien voulu nous procurer quelques-uns de ces échantillons.

Feuilles de digitale.

Ces essais comparatifs ont porté tout d'abord sur les feuilles de digitale. Les valeurs trouvées sont résumées dans le tableau n° 9.

On observe des teneurs en brome en milligrammes pour 100 grammes de matière sèche variant de 0,93 à 1,87. Ce sont des valeurs relativement fortes.

Les teneurs en chlore, exprimées en grammes pour 100 grammes de matière sèche, subissent des variations, semble-t-il, plus larges que celles du brome, oscillant entre 0,320 et 1,05. On observe que les échantillons contenant la plus forte quantité de chlore ne sont pas ceux qui contiennent la plus forte quantité de brome, et, par suite, les rapports atomiques subissent des variations qui ne permettent pas le même classement que celui obtenu d'après les teneurs en brome. Ils oscillent entre 0,49 et 1,5. Il est à remarquer que ces rapports étant voisins de l'unité, correspondent à des valeurs moyennes.

Les variétés de Coutances, l'une sauvage, l'autre cultivée, proviennent de deux champs voisins. La seconde a été cultivée par M. Lefrançois (1), en 1929, sur un terrain additionné d'engrais chimiques. Ceux-ci avaient été choisis de manière à ne pas combattre la réaction acide du sol. Leur composition était la suivante, pour 30 m² de terrain :

Sulfate de potassium à 46 % K ² O.....	2.400 gr.
Sulfate d'ammonium à 20 % d'azote	1.200 gr.
Superphosphate minéral à 16 % P ² O ⁵	1.200 gr.
Sulfate de magnésium.....	150 gr.

La proportion de sulfate de potassium dans ce mélange se trouve relativement élevée car on a voulu réaliser, dans ces essais, des conditions comparables

1. Lefrançois. Thèse Doct. Pharm., 1931

TABLEAU N° 9.

DIGITALE (FEUILLE).

Origine	Br en mg. pour 100 mg. mat. sèche	Cl en g. pour 100 g. mat. sèche	Rapport 1.000 at. Br. 1 at. Cl
Inconnue	1,34	0,388	1,5
Thann (Haut-Rhin)	0,93	0,842	0,49
Creuse	1	0,320	1,37
Puy-de-Dôme	1,14	0,436	1,15
Coutances (sauvage)	1,77	1,05	0,71
Coutances (cultivée)	1,87	0,664	1,24

TABLEAU N° 10.

BELLADONE (FEUILLE).

Inconnue n° 1	1,76	0,832	0,93
Inconnue n° 2	1,6	0,967	0,71
Houdan	0,88	0,473	0,84

TABLEAU N° 11.

SALSEPAREILLE (RACINE).

Inconnue	0,45	0,930	0,21
Inconnue	0,44	1,14	0,38
Honduras	0,21	0,977	0,17
Mexique	0,72	0,956	0,09
			0,33

à celles qui sont observées dans les Vosges et le Limousin, où la digitale croît abondamment sur des terrains naturellement riches en sels de potassium.

De plus, les cendres de digitale étant toujours riches en magnésium, le sulfate de magnésium a été ajouté pour cette raison, comme engrais complémentaire.

Nos résultats semblent montrer que, en ce qui concerne la teneur en brome de la feuille de digitale, la culture ne paraît avoir aucune influence sur elle. Les différences constatées résident dans le rapport atomique, sensiblement plus élevé dans la plante cultivée (1,24) que dans la plante sauvage (0,71).

Feuilles de Belladone.

Une étude comparable a été faite sur trois échantillons de feuilles de belladone (tableau n° 10).

Les teneurs en brome varient du simple au double et les rapports atomiques sont très voisins.

Il faut ajouter que les proportions de brome sont relativement fortes ainsi que les teneurs en chlore.

Racines de Salsepareille.

Nous avons opéré de même sur des racines de salsepareille, en vue de vérifier si la faible proportion trouvée dans l'essai rapporté dans notre tableau général se confirmait. Il en a bien été ainsi, comme on le verra d'après les quelques chiffres du tableau n° 11.

La proportion de brome est faible et les rapports atomiques sont particulièrement peu élevés en raison d'une teneur en chlore relativement forte.

Solanées.

Enfin, il nous a paru intéressant de réunir, dans un tableau spécial, les Solanées que nous avons étudiées, de manière à permettre de faire une comparaison pour une famille donnée dont l'importance est particulièrement grande en pharmacie. Les résultats sont consignés dans le tableau n° 12 qui fait apparaître des valeurs élevées, en particulier pour les feuilles qui correspondent aux quatre échantillons examinés. Les rapports atomiques s'éloignent en général peu de l'unité.

TABLEAU N° 12.

SOLANÉES ÉTUDIÉES

	Br en mg. % g. mat. sèche	Cl en g. % g. mat. sèche	Rapport 1.000 Br Cl	Rapport 1 000 at. Br 1 at. Cl
Belladone (feuille) :				
(<i>Atropa belladonna</i>)	1,76	0,832	2,1	0,93
Douce-Amère (tige) :				
(<i>Solanum dulcamara</i>)	0,59	0,317	1,8	0,8
Douce-Amère (plante entière) :				
(<i>Solanum dulcamara</i>)	2,03	0,943	2,1	0,93
Morelle :				
(<i>Solanum nigrum</i>)	4,70	1,216	3,8	1,68
Datura :				
(<i>Datura Stramonium</i>)	0,99	0,423	2,3	1,02

Extraits pharmaceutiques et sirops.

Notre travail a été complété par l'analyse de quelques extraits pharmaceutiques dans la fabrication desquels entrent des plantes que nous avons précédemment étudiées. Les résultats sont indiqués dans le tableau n° 13.

Il est évidemment difficile de rapprocher les chiffres trouvés dans ces conditions de ceux rencontrés pour les plantes elles-mêmes. Les traitements qui interviennent dans la préparation des extraits sont très simples en principe, mais ils nécessitent l'emploi de dissolvants, de l'eau en particulier, qui peut fausser tout au moins le rapport des halogènes.

Nos chiffres mettent en évidence des valeurs particulièrement élevées pour l'extrait de belladone, comme d'ailleurs dans la plante. Les rapports atomiques sont beaucoup plus élevés pour l'extrait que pour la plante.

Pour l'extrait de digitale, la proportion de brome est élevée, mais elle n'est pas très différente de celle trouvée pour la plante, alors que, semble-t-il, elle devrait être beaucoup plus forte, étant donné ce qui se passe pour la belladone. Les rapports atomiques sont comparables au plus faible trouvé pour la plante.

Nous indiquons d'ailleurs, pour faciliter les comparaisons, par le signe — les cas où le rapport atomique est plus faible dans l'extrait que dans la plante, et par le signe + ceux où il est plus élevé.

TABLEAU N° 43.

EXTRAITS

	Humidité %	Br en mg. % g. mat. sèche	Cl en g. % g. mat. sèche	Rapport 1.000 Br Cl	Rapport 1.000 at. Br 1 at. Cl	
Aconit (<i>Aconitum napellus</i>)	28,7	0,72	0,808	—	—	
Belladone (<i>Atropa belladonna</i>) n° 1	18,1	20,2	4,45	0,89	0,39	+
— — — n° 2	20	9,7	1,220	4,5	1,99	+
Digitale (<i>Digitalis purpurea</i>) n° 1	17,5	1,29	1,17	7,8	3,46	—
— — — n° 2	22	3,2	2,603	1,1	0,49	—
Noix vomique (<i>Nux vomica</i>)	2	0,87	0,460	1,2	0,53	—
Kola (<i>Kola acuminata</i>)	17,3	1,36	0,172	1,9	0,84	
Douce-amère (<i>Solanum dulcamara</i>)	24	1,8	1,8	7,8	3,46	+
Ergot de seigle (<i>Claviceps purpurea</i>)	19,3	1,58	0,706	1,0	0,44	—
Chiendent (<i>Agropyrum repens</i>)	32,8	1,41	1,36	2,2	0,97	—
Rhubarbe (<i>Rheum officinalis</i>)	26,1	1,51	0,402	1,0	0,44	=
Gentiane (<i>Gentiana lutea</i>)	19	0,67	0,110	3,7	1,64	
Ratanhia (<i>Krameria triandra</i>)	10,6	2,25	0,166	6	2,66	
Quinquina (<i>Cinchona rubra</i>)	21	0,39	0,348	15	6,6	+
Opium	25,5	0,79	0,283	4,1	0,49	—
				2,7	1,20	

Nous avons d'autre part cru devoir étudier quelques sirops, dans la fabrication desquels entrent des plantes, mais ici une difficulté est liée à la teneur très élevée en sucre de ces produits. Les dosages étant faits sur une prise de 5 grammes de matière sèche, celle-ci est en grande partie constituée par le sucre et ne correspond qu'à une faible proportion de plante.

Nous indiquerons cependant les résultats obtenus.

Nous avons pu mettre en évidence des traces de brome dans le sirop de Desessartz ainsi que dans le sirop de Quinquina, et des proportions relativement élevées dans le sirop de Chicorée composée (0,22 mg. pour 100 grammes, avec un rapport atomique de 0,75).

TABLEAU N° 14.

SIROPS

	Perte de poids % g. à 100°	Br en mg. % g. mat. sèche	Cl en g. % g. mat. sèche	Rapport 1.000 Br Cl	Rapport 1.000 at. Br 1 at Cl
Sirop de Desessartz	33,3	traces	0,035		
Sirop de Tolu.	41,8	0	0,031		
Sirop de Quinquina	50	traces	0,032		
Sirop de Chicorée composée.	40,4	0,22	0,128	1,7	0,75

CHAPITRE II

ÉTUDE D'EAUX ET DE QUELQUES ENGRAIS

La présence du brome dans les nombreux végétaux que nous avons examinés étant pour ainsi dire constante, nous avons recherché quelles étaient les causes d'introduction de cet élément dans le sol, et par suite dans les plantes.

Nous avons étudié successivement quelques échantillons d'eaux, les engrais essentiels et un fumier, ces derniers, ne pouvant jouer un rôle que pour les plantes cultivées.

Eaux.

Le dosage du brome dans l'eau a été déjà envisagé depuis longtemps par MM. Denigès et Chelle (1) qui ont fait d'assez nombreuses déterminations.

Nous avons fait nous-mêmes quelques dosages en opérant sur les résidus d'évaporation d'un ou deux litres de l'échantillon soumis à notre expérience.

Les résultats trouvés sont les suivants :

1. Denigès et Chelle, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 52, p. 47, 1912.

Echantillons	Origine	Br en mg. par litre	Cl en g. par litre	Rapport $\frac{1.000 \text{ Br}}{\text{Cl}}$	Rapport $\frac{1.000 \text{ at. Br}}{1 \text{ at. Cl}}$
Eau de Seine..	Paris	0,005	0,008	0,62	0,27
Eau de source..	Paris	0,015	0,007	2,1	0,93
Eau de puits..	Mont- bernard	0,03	0,055	0,54	0,24

Ils montrent que l'eau de Seine et l'eau de source, distribuées à Paris, contiennent du brome en proportion sensible, et qu'elles présentent un rapport atomique de 0,27 pour la première et 0,93 pour la seconde.

L'eau de Javel intervenant à Paris pour l'épuration d'eaux distribuées à la population, il nous a semblé utile d'effectuer sur un produit de cette nature une analyse qui nous a fourni les résultats suivants ;

Br mg. par litre.....	150
Cl en g. par litre	106,5
Rapport $\frac{1000 \text{ Br}}{\text{Cl}}$	1,4
Rapport $\frac{1.000 \text{ at. Br}}{1 \text{ at. Cl}}$	0,62

Le rapport atomique est supérieur à celui de l'eau de Seine, ce qui permet de comprendre que l'eau de source épurée ait un rapport plus élevé que celle-ci.

Il est évident que les différents échantillons d'eau de Javel que l'on pourrait analyser présenteraient des valeurs différentes, mais on peut penser qu'étant donné leur mode de préparation, les rapports atomiques seraient toujours relativement forts.

Nous avons enfin analysé un échantillon d'eau de puits prélevé à Montbernard, dans la Haute-Garonne.

TABLEAU N° 15.

ENGRAIS

Engrais potassiques :

Sylvinite totale	Br en mg. % g.	Cl en g. % g.	Rapport 1.000 Br Cl	Rapport 1.000 at Br 1 at Cl
— blanche	64,1	49,3	1,3	0,58
— rose	37,2	57,2	0,65	0,29
— noire	94,5	49,5	4,9	0,84
Sulfate de potassium	13,9	19,8	0,7	0,31
Chlorure de potassium industriel	2,5	3,8	0,65	0,29
	40	46,4	0,9	0,40

Engrais azotés :

Sulfate d'ammonium industriel	traces d'halogènes			
Sulfate d'ammonium	0,04	0,0088	4,5	1,99
Nitrate de sodium du Chili	0,17	0,370	0,46	0,20
Nitrate de potassium	4,6	2,3	2	0,88

Engrais phosphorés :

Phosphate de Constantine	0,04	0,007	5,7	2,53
Superphosphate	0,16	0,007	22,8	10,1

Cette eau contenait des proportions de brome et de chlore assez fortes, et un rapport atomique tout à fait comparable à celui de l'eau de Seine prélevée à Paris.

Engrais.

Dans le tableau n^o 15, nous indiquons les résultats d'analyse de quelques-uns des engrais le plus couramment utilisés pour l'agriculture et la culture maraîchère.

Les échantillons analysés, sauf exception, ont été achetés à la maison Vilmorin. Les échantillons de sylvinite nous ont été fournis par la Société commerciale des Mines de Potasse d'Alsace, et en outre, nous avons disposé d'un échantillon de phosphate naturel de la Société des Phosphates de Constantine.

On remarque dans ces produits la présence régulière du brome et on constate que la proportion en est, dans certains cas, très élevée, si on l'exprime en milligrammes pour 100 grammes. Elle est surtout importante pour les diverses variétés de chlorure de potassium.

Il est particulièrement intéressant ici encore d'examiner les rapports atomiques, qui sont sensiblement inférieurs à l'unité pour les engrais potassiques, qui varient pour les engrais azotés de 0,20 à 1,99 et qui se montrent exceptionnellement élevés pour les engrais phosphatés, les deux échantillons examinés présentant les valeurs 2,53 et 10,1.

Nous ajouterons, pour compléter ces détermina-

tions, l'analyse d'un fumier de ferme provenant de bovins, et qui a présenté les caractéristiques suivantes :

Teneur en humidité % gr.....	58 g.
Brome en mg. pour 100 g. matière sèche	2,3 g.
Chlore en g. pour 100 g. matière sèche....	1,50 g.
Rapport $\frac{1.000 \text{ Br}}{\text{Cl}}$	1,5
Rapport atomique	0,66

Cet ensemble de déterminations montre d'une manière certaine que les engrais constituent des sources de brome pour les végétaux, et parfois en proportions assez fortes.

Plantes non cultivées.

Il est donc évident que les engrais apportent tous aux plantes des halogènes et en particulier du brome. Il restait à examiner des plantes ayant poussé à l'état sauvage et ayant par conséquent échappé à l'influence d'engrais artificiels.

Les résultats correspondants sont rapportés dans le tableau n° 16.

Ils montrent que, dans tous les cas envisagés, sauf pour le gland de chêne, la présence de brome a pu être démontrée, et que, dans certains cas, la proportion mise en évidence est très élevée.

Nous mettrons à part l'œillet de plage et le panicaut maritime qui ont été récoltés au bord de la mer et dans lesquels la proportion de brome atteint 5,58

TABLEAU N° 16.

PLANTES NON CULTIVÉES

Echantillons	Lieu d'origine	Br en mg % g. mat. sèche	Cl en g. % g. mat. sèche	Rapport 1.000 Br Cl	Rapport 1.000 at. Br 1 at. Cl
PLANTE FLEURIE :					
Mauve (<i>Malva sylvestris</i>)	Haute-Garonne	4,07	2,09	0,5	0,22
Gillet de plage (<i>Dianthus galicus</i>)	Loire-Inférieure	5,58	0,397	14	6,2
Lotier (<i>Lotus corniculatus</i>)	Haute-Garonne	2,52	0,670	3,7	4,64
Primevère (<i>Primula officinalis</i>)	—	1,25	0,288	4,3	1,91
Gentiane bleue (<i>Gentiana purpurea</i>)	Haute-Savoie	traces	0,015		
Gentiane jaune (<i>Gentiana lutea</i>)	— (2000 m. alt.)	traces d'halogènes			
Douce-amère (<i>Solanum dulcamara</i>)	Haute-Garonne	2,03	0,943	2,1	0,93
Gaillet (<i>Galium cruciata</i>)	—	0,84	0,420	2	0,88
FEUILLE :					
Iris (<i>Iris florentina</i>)	—	1,98	0,581	3,4	4,51
Châtaignier (<i>Castanea vulgaris</i>)	—	0,08	0,032	2,5	4,1
Chêne (<i>Quercus robur</i>)	—	0,20	0,072	2,7	1,2
Pivoine (<i>Pœonia moutans</i>)	—	1,69	0,465	3,6	1,6
Violette (<i>Viola sylvestris</i>)	—	4,98	4,06	1,9	0,84
Panicaut (<i>Eryngium campestre</i>)	—	1,32	0,198	6,1	2,7
Panicaut (<i>Eryngium maritimum</i>)	Loire-Inférieure	6,17	0,964	6,4	2,8
FLEUR :					
Yucca (<i>Yucca gloriosa</i>)	Haute-Garonne	traces	0,052		
Châtaignier (<i>Castanea vulgaris</i>)	—	traces d'halogènes			
FRUIT ET GRAINE :					
Cade (<i>Juniperus oxycedrus</i>)	Var	0,20	0,029	6,8	3,02
Épicéa (<i>Picea excelsa</i>)	Haute-Garonne	0,20	0,058	3,4	1,51
Chêne (Gland) (<i>Quercus robur</i>)	—	0	0		
Châtaignier (<i>Castanea vulgaris</i>)	—	traces d'halogènes			

et 6,17 mg. pour 100 grammes de matière sèche, les rapports étant respectivement 6,2 et 2,8.

Parmi les autres échantillons, la proportion de brome atteint pour le lotier 2,52. Elle est voisine de 2 pour la douce-amère (2,03), la violette et l'iris (1,98). Elle est plus faible pour les autres plantes.

En conclusion de ces observations, on peut affirmer que, si l'influence des engrais ne doit pas être négligée comme cause d'introduction du brome, et même du chlore dans les végétaux, certaines plantes non cultivées renferment des proportions importantes de ces éléments.

Les halogènes peuvent encore être présents dans les végétaux, même lorsque ceux-ci ont été récoltés dans des conditions très particulières, comme c'est le cas par exemple pour les échantillons de gentianes cueillies à 2.000 mètres d'altitude. Les proportions mises en évidence sont alors faibles, mais cependant la présence du brome et du chlore a pu être démontrée sans aucun doute.

CHAPITRE III

LOCALISATION DES HALOGÈNES

Nous terminerons cet exposé en rapportant quelques expériences faites en vue de rechercher si les halogènes se localisent de préférence dans certains organes de la plante.

Un tel travail, pour être complet, exigerait évidemment de longs efforts et nous n'avons pu que l'ébaucher. Notre but n'était pas d'épuiser cette question très délicate, mais d'essayer de nous rendre compte si, pour certaines plantes tout au moins, on observait des différences de teneurs en chacun des halogènes pour différentes parties de ces plantes. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau n° 17. Ils mettent en évidence les points suivants :

1° Qu'il s'agisse de plantes spontanées ou de plantes cultivées, la feuille apparaît nettement comme étant l'organe le plus riche en halogènes ;

2° Viennent ensuite la racine et la tige, mais le peu de résultats que nous possédons ne nous a pas permis de les comparer l'une à l'autre d'une manière certaine ;

TABLEAU N° 17.

LOCALISATION DES HALOGENES

Organes examinés	Br mg. pour 100 g. mat. sèche	Cl g. pour 100 g. mat. sèche	Rapport 4.000 Br Cl	Rapport 4.000 at. Br 1 at. Cl
PLANTES SPONTANÉES :				
Grande marguerite (<i>Leucanthemum vulgare</i>)	{ Tige	0,60	1,01	0,26
	{ Feuille	4,35	4,45	0,41
	{ Fleur	0,31	0,528	0,26
Coquelicot (<i>Papaver Rheas</i>)	{ Tige	0,59	0,60	0,43
	{ Feuille	0,62	1,21	0,23
	{ Fruit	0,11	0,121	0,40
PLANTES CULTIVÉES :				
Maïs (<i>Zea mays</i>)	{ Racine	0,71	0,559	0,56
	{ Tige	0,70	0,546	0,57
	{ Feuille	0,80	0,800	0,44
	{ Fleur mâle	0,34	0,285	0,53
	{ Graine	0,19	0,070	1,20
Tomate (<i>Lycopersicum esculentum</i>)	{ Tige	1,48	1,05	0,62
	{ Feuille	4,42	0,572	3,4
	{ Fruit	1,10	0,50	0,97

TABLEAU No 17 bis.

LOCALISATION DES HALOGENES (Suite).

Plantes cultivées (suite) :	Organes examinés	Br mg. pour 100 g. mat. sèche	Cl g. pour 100 g. mat. sèche	Rapport	
				1.000 at Br Cl	1.000 at Br Cl
Pomme de terre (<i>Solanum tuberosum</i>)	{ Tubercule	0,27	0,63	0,42	0,18
	{ Tige feuillée	1,50	1,23	1,2	0,53
Artichaut (<i>Cynara Scolymus</i>)	{ Feuille	1,10	0,450	2,4	1,06
	{ Fleur (bractées)	0,98	0,380	2,5	1,1
Betterave (<i>Beta vulgaris</i>)	{ Racine.....	0,55	0,163	3,3	1,46
	{ Feuille	1,58	0,750	2,1	0,93
Navet (<i>Brassica napus</i>)	{ Racine	0,31	0,441	0,7	0,31
	{ Graine	0,19	0,066	2,9	1,3
Radis (<i>Raphanus sativus</i>)	{ Racine	0,83	0,63	1,3	0,58
	{ Graine	traces d'halogènes			
Melon d'eau (<i>Cucumis cirullus</i>)	{ Fruit { épicarpe	39,7	1,50	26,4	11,7
	{ Fruit { mésocarpe	26,2	1,04	25,1	11,1
	{ Graine	1,5	0,046	32,6	14,4
Avoine (<i>Avena sativa</i>)	{ Tige (paille)	1,57	0,662	2,3	1,02
	{ Grain	0,39	0,041	9,5	4,2
Blé (<i>Triticum sativum</i>)	{ Tige (paille)	0,29	0,282	1	0,44
	{ Grain	0,28	0,090	3,1	1,37

3^o La fleur et le fruit semblent moins riches en halogènes que les parties précédentes ;

4^o Enfin, la graine paraît être l'organe le plus pauvre.

Il faut toutefois remarquer que si l'on envisage le rapport atomique $\frac{1000 \text{ at. Br}}{1 \text{ at. Cl}}$, les conclusions sont toutes différentes et que c'est pour la graine que ce rapport semble atteindre sa valeur maxima. Il est plus faible pour les organes végétatifs, la fleur et le fruit, et en général, assez constant pour ces différentes parties chez une même plante. Il y a cependant une exception très nette pour la tomate analysée dans laquelle la feuille présente un rapport particulièrement élevé.

CONCLUSIONS

L'ensemble de notre travail a permis de mettre en évidence les conclusions suivantes :

1° D'une manière très générale, de même que les graines, les légumes et les fruits comestibles, les plantes médicinales et les extraits pharmaceutiques qui en dérivent contiennent du brome en quantité décelable et dosable.

2° Sur 77 échantillons de plantes médicinales tenant de 10 à 30 % d'eau, les quantités de brome ont varié de traces à 4 mg. 70 pour 100 grammes de matière sèche.

Les quantités de chlore trouvées sont également très variables, oscillant entre des traces et 1 g. 216 pour 100 grammes de matière sèche.

Le rapport atomique $\frac{1000 \text{ at Br}}{1 \text{ at. Cl}}$ se place entre 0,09 et 12,5.

3° Dans le cas de la digitale, on n'observe pas que la culture ait une influence appréciable sur la teneur en brome. Seule la différence constatée dans nos

expériences montre un rapport atomique plus élevé dans les plantes cultivées que dans les plantes sauvages.

4° Dans les feuilles de belladone, on observe des proportions de brome et de chlore relativement fortes. Par contre, dans la racine de salsepareille, elles sont comparativement très faibles.

Dans la famille des Solanées, et en particulier pour les feuilles, les échantillons examinés présentent des teneurs en brome assez élevées.

5° Examinant des extraits pharmaceutiques, la plus forte proportion de brome a été trouvée égale à 20 mg. 2 pour 100 grammes de matière sèche dans l'extrait de belladone et les rapports atomiques ont varié de 0,39 à 6,6.

6° Pour trois échantillons d'eaux, nous avons observé un rapport atomique variant de 0,24 à 0,93.

7° L'analyse d'engrais variés a permis de mettre en évidence des valeurs qui sont résumées ci-dessous :

	Engrais potassiques	Engrais azotés	Engrais phosphorés
Brome en mg. % g. de matière sèche....	2,5 -94,5	traces-4,6	0,04-0,16
Chlore en g. % de ma- tière sèche	38-57,2	traces-2,3	0,2 -0,7
Rapport $\frac{1.000 \text{ Br}}{\text{Cl}}$	0,65- 1,9	0,46-4,5	5,7-22,8
Rapport $\frac{1.000 \text{ at. Br}}{1 \text{ at. Cl}}$..	0,31- 0,84	0,20-1,99	2,53-10,1

Ces chiffres montrent que tous les engrais contiennent du brome. Ce sont les engrais potassiques qui en renferment la plus forte proportion, mais ce sont les engrais phosphorés dans lesquels le rapport atomique est le plus élevé.

8° Pour les plantes non cultivées que nous avons examinées, sur 21 échantillons, la proportion de brome a atteint au maximum 6 mg. 17 pour 100 grammes, celle du chlore 2 g. 09 pour 100 grammes, ce qui correspond à des rapports atomiques oscillant entre 0,22 et 6,2.

Le fait que le brome est pratiquement constant dans les plantes non cultivées, que sa proportion peut y atteindre des valeurs relativement fortes, montre que si les engrais peuvent être regardés comme susceptibles d'apporter aux plantes des halogènes, ils n'en représentent pas la source la plus importante.

Dans le cycle naturel, il faut aussi faire intervenir l'influence des eaux et de facteurs encore indéterminés.

9° Les quelques expériences que nous avons pu faire pour nous rendre compte si les halogènes se localisaient dans certains tissus végétaux plutôt que dans d'autres semblent confirmer cette opinion.

La feuille apparaît nettement comme l'organe le plus riche, puis viennent la racine et la tige, la fleur et le fruit, et enfin la graine.

Il faut toutefois remarquer que si l'on envisage le rapport atomique $\frac{1000 \text{ at. Br}}{1 \text{ at. Cl}}$ c'est pour les graines que ce rapport atteint sa valeur maxima.

D'une manière générale, ce rapport ne paraît subir de variations très importantes pour les différentes parties d'une même plante. Dans la tomate, cependant, on observe une exception très nette à ce sujet, la feuille montrant un rapport relativement élevé.

Vu : le Président de la thèse,

A. DAMIENS.

Vu : Le Doyen,

PAUL GUÉRIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

CHARLÉTY.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7
HISTORIQUE	9
A. — Dosage du chlore dans les tissus végétaux	
I. Dosage du chlore dans les cendres végétales obtenues par simple calcination	11
II. Dosage du chlore dans les cendres végétales obtenues après addition d'une substance alcaline.....	15
III. Dosage du chlore dans le liquide d'expression du végétal après élimination des protéines	20
IV. Procédé microchimique de diagnose du chlore dans les végétaux	22
B. — Recherche et dosage du brome	
MÉTHODE ANALYTIQUE SUIVIE	28
Destruction de la matière organique	28
Isolement du brome et du chlore	29
Dosage du brome	31
Purification des réactifs	33
Dosage du chlore	34
Remarque sur la présence possible de l'iode	36
Modification apportée à la méthode pour le traitement de certaines plantes	36

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	38
-------------------------------	----

Première partie

CHAPITRE PREMIER. — Blé, farine et dérivés. Graines comestibles	40
CHAPITRE II. — Plantes et fruits comestibles	52

Deuxième partie

CHAPITRE PREMIER. — Plantes médicinales et produits galéniques en dérivant	61
CHAPITRE II. — Etude d'eaux et de quelques engrais ..	74
CHAPITRE III. — Localisation des halogènes	81
CONCLUSIONS	85

